

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет»
Институт математики, физики, информатики и технологии
Кафедра физики и математического моделирования

**Разработка новых магнитомягких материалов на основе
исследования их физико-химических свойств**

Выпускная квалификационная работа

Квалификационная работа
допущена к защите
Зав. кафедрой

дата

подпись

Исполнитель:
Целищев Никита Алексеевич,
студент группы ИТТ-1501

подпись

Руководитель:
Сидоров Валерий Евгеньевич,
доктор физико-математических наук,
профессор

подпись

Екатеринбург, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Объемно-аморфные металлические стекла	5
1.1. Магнитомягкие материалы	5
1.2. Аморфные металлы.....	7
1.3. Способ получения аморфных металлов	9
1.4. Объемно-аморфные металлические стекла.....	11
1.5. Получение и свойства BMG на основе Fe и Co в системах (Fe,Co,Ni)– (B,Si)–Nb	13
Глава 2. Предпроектный анализ	17
2.1. Потенциальные потребители результатов исследования	17
2.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	17
2.3. SWOT – анализ	19
2.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	21
Глава 3. Экспериментальная установка по измерению электросопротивления НОЦ «Расплав».....	23
3.1. Метод бесконтактного измерения удельного электросопротивления во вращающемся магнитном поле.....	23
3.1.1. Конструкция установки.....	24
3.2. Измерение плотности методом проникающего гамма-излучения	30
Глава 4. Результаты исследований	34
4.1. Измерение плотности	34
4.2. Измерение электросопротивления	41
Заключение	51
Список литературы	52

Введение

Объемно аморфные металлические сплавы (bulk metallic glasses - BMG) являются объектами с уникальными механическими, магнитными и коррозионными свойствами [1]. Эти материалы уже нашли промышленное применение. В частности, аморфные проволоки на основе кобальта и железа используются в качестве новых высокочувствительных сенсорных датчиков [2-4]. Однако широкое использование аморфных материалов из кобальта ограничено их достаточно низкой способностью к образованию стекла (glass forming ability - GFA). Поэтому вопрос повышения GFA этих сплавов становится крайне актуальным.

К сожалению, до сих пор не существует единого общего критерия для GFA металлических сплавов [5-8]. Несмотря на разнообразие критериев, они обычно не имеют информации о жидком состоянии сплава или обеспечивают только температуру liquidus. Эти критерии могут использоваться только тогда, когда сплав уже получен в аморфном состоянии. На наш взгляд, используемый критерий должен позволять оценивать стеклообразующую способность априорно, используя известные характеристики сплава в кристаллическом и жидком состояниях.

Не так давно были получены новые объемно аморфные сплавы составов $\text{Co}_{46}\text{Fe}_{20}\text{B}_{22}\text{xSi}_6\text{-xNb}_6$ ($x = 0 - 2$) [9] и $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{68}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ ($x = 0.1 - 0.5$) [10] в виде цилиндров диаметром 5.5 мм. Согласно авторам, эти металлические стекла обладают прекрасными магнитными свойствами (намагниченность насыщения достигает значений 0.49-0.91 Тл при коэрцитивной силе в 0.71-1.58 А/м, а эффективная проницаемость равна $(2.21-3.25) \cdot 10^4$ при 1 кГц в поле напряженностью 1 А/м). Кроме того, эти BMG на основе кобальта характеризуются сверхвысокими значениями сопротивления излому на уровне 4250-4450 МПа и пластической деформации в 0.6-1.3 % (у кристаллических аналогов данные параметры в 4-5 раз меньше). Тем не менее, стеклообразующая способность этих сплавов по-прежнему достаточно **низкая**. Предыдущие исследования показали, что GFA сплавов на основе ко-

бальта можно увеличить за счет введения небольших добавок легирующих элементов, удовлетворяющих критериям, сформулированным А. Inoue (разница в атомных радиусах между легирующим элементом и основным компонентом сплава (Co) более 12 %; системы Co-Ga, Co-Zr, Co-Sn и Co-Sb характеризуются отрицательными теплотами смещения). При этом оказалось, что добавки галлия и циркония увеличивают GFA сплавов, а добавки олова и сурьмы – уменьшают [11-13]. В качестве априорного критерия, позволяющего оценить влияние легирующей добавки на GFA сплавов на основе кобальта, мы предложили температуру переохлаждения для сплавов в жидком состоянии: если добавка увеличивает ΔT , то она будет улучшать GFA сплавов, и наоборот.

Кроме того, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о физико-химических свойствах и электронной структуре сплавов CoFeNbBSi в жидком состоянии.

Цель работы – определение влияния Nd на стеклообразующую способность магнитомягкого сплава на основе FeCo.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Изучить особенности объемно-аморфных металлических стекол и магнитомягких материалов.
2. Провести предпроектный анализ
3. Изучить используемые установки и методы для измерения плотности и удельного электросопротивления
4. Исследовать плотность и электросопротивление образцов на основе Fe-Co-B при высоких температурах

Структура выпускной квалификационной работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 55 страниц, включая 20 рисунков, 6 таблиц, списка литературы из 31 наименования.

Глава 1. Объемно-аморфные металлические стекла

1.1. Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие сплавы —представляют собой ферромагнитные сплавы, главной особенностью которых является узкая петля гистерезиса и, следовательно, небольшие коэрцитивные силы. Материалы этих сплавов не имеют конкретных значений коэрцитивной силы, допускается, что они не превышают 10-20 А/м.

В зависимости от основных магнитных, электрических, механических и целевых свойств мягкие и магнитомягкие сплавы можно разделить на 12 групп.

- * Сплавы с высокой магнитной проницаемостью в слабых полях
- * Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и высокой электрической резистивностью
- * Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и повышенной индукцией насыщения
- * Сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса
- * Сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса в микронных толщинах
- * Сплавы высокой индукцией насыщения
- * Сплавы с низкой остаточной индукцией
- * Сплавы с повышенной деформационной стабильностью и износостойкостью
- * Сплавы с заданным коэффициентом линейного теплового расширения
- * Сплавы с высокой коррозионной стойкостью
- * Сплавы с высокой магнитострикцией
- * Терромагнитные сплавы и материалы

Структурно чувствительные свойства зависят от химического состава, содержания примесей, неметаллических включений, температуры испытания, кристаллической структуры, включая надстройку и индуцированную

анизотропию, ориентации кристаллов, дефектов кристаллической решетки и напряжений. В зависимости от значения основных физических констант (анизотропных и констант магнитострикции), определяемых общим составом сплава, эти факторы могут оказывать различное влияние на структурно чувствительные свойства. Иногда эти факторы действуют в противоположных направлениях, таких как растяжение и сжатие напряжения в области предел текучести в сплавах с положительным или отрицательным магнитострикцией.

В каждом конкретном случае изготовления мягкого магнитного сплава технология плавления и последующие операции определяются механизмом формирования окончательных свойств в сплаве этого состава.

Магнитные свойства ядер в переменных и импульсных полях во многом зависят от качества электрической изоляции между витками или базовыми пластинами. Электроизоляционное покрытие и технология его применения должны соответствовать следующим основным требованиям:

- 1) высокая однородность, непрерывность и достаточное электрическое сопротивление при толщине покрытия 0,5-5 мкм (на сторону);
- 2) высокое сопротивление к температурам отжига 1100-1300 ° в окружающей среде или сильного вакуума;
- 3) отсутствие химического взаимодействия или взаимного распространения компонентов металла и покрытия[14].

Магнитомягкие кристаллические материалы имеют ряд недостатков, от которых свободны аморфные сплавы. На рисунке 1 (б) изображена петля гистерезиса обычного ферромагнетика. Для максимальной эффективности этого сплава, требуется высокая напряженность внешнего поля, так же видны большие потери при перемагничивании вследствие высоких коэрцитивных сил.

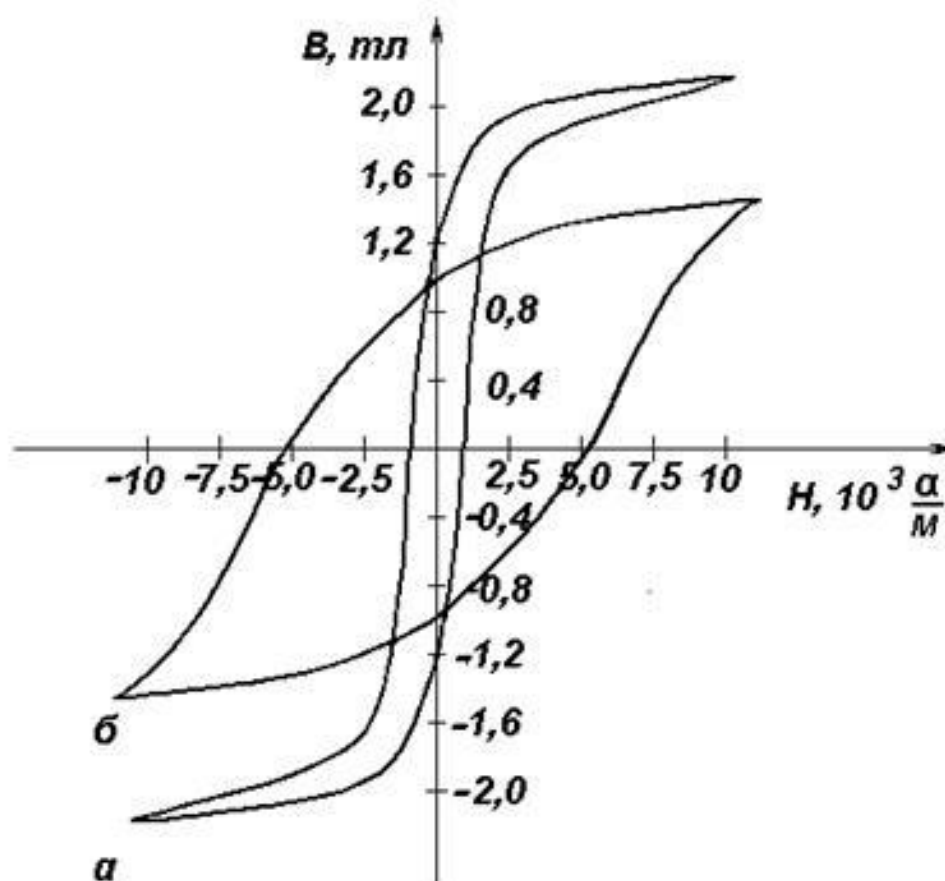


Рис. 1. Петля гистерезиса (а) – аморфного сплава, (б) – обычный ферромагнетик

На рисунке 1 (а) изображена петля гистерезиса аморфного сплава. Низкие коэрцитивные силы и достижения максимального магнитного насыщения при малой напряженности внешнего поля могут положительно влиять на эффективность использования такого материала. Именно эти свойства главным образом характеризуют магнитомягкие материалы на основе аморфных сплавов как эффективную альтернативу применения кристаллическим сплавам.

1.2.Аморфные металлы

В 1940-х годах было известно, что металлические пленки, полученные методом низкотемпературного вакуумного напыления, не имели кристаллической структуры. Тем не менее, начало исследования аморфных металлов

было запланировано в 1960 году, когда в Калифорнийском технологическом институте группа во главе с профессором Дювезом (английский). Duwez) было получено металлическое стекло $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$. Большой научный интерес к теме начал проявляться с 1970 года, первоначально в США и Японии, а вскоре - в Европе, СССР и Китае.

Существует несколько основных способов получения металлических стёкол:

1. Осаждение газообразного металла
2. Затвердевание жидкого металла
3. Нарушение кристаллической структуры твёрдого металла
4. Электролитическое осаждение из растворов

Уникальность металлических стекол проявляется в физико-механических и химических свойствах. Отсутствие упорядоченной кристаллической решетки в структуре вызывает уникальные магнитные свойства, высокую прочность, чрезвычайно низкие акустические потери и высокое электрическое сопротивление. Процессы разрушения усталости и намагничивания в металлических стеклах и кристаллических аналогах во многом схожи. Химическая однородность вызывает сильную коррозионную стойкость некоторых металлических стекол в кислотных средах, а также растворов, содержащих ионы хлора. Почти неограниченная взаимная растворимость элементов в стекловидном состоянии представляет большой интерес для изучения процессов электронной передачи при низких температурах.

Из-за металлического характера связи многие свойства металлических стекол значительно отличаются от свойств неметаллических стекол. К ним относятся вязкий характер разрушения, высокая электропроводность и теплопроводность, оптические характеристики.

Многие металлические стекла на основе Fe, Co и Ni переходят в кристаллическое состояние при 700K (около $0,5 T_{PL}$) в течение нескольких минут. Длительное использование этих материалов в течение нескольких лет возможно только при температурах ниже 300K. Введение в состав сплава до-

полнительных элементов (металлов или металлоидов) -приводит к резкому повышению термической стабильности аморфной структуры при умеренных температурах.

Сплавы Fe-Si-B с высокой магнитной насыщенностью предлагаются для замены обычного кристаллического сплава Fe-Si в сердечниках трансформаторов. Потери в сердечниках на основе японского аморфного сплава Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ примерно в 20 раз меньше, чем у текстурированных трансформаторных стальных листов. Экономия за счет снижения потерь энергии гистерезиса при использовании сплава Fe₈₃B₁₅Si₂ вместо трансформаторных сталей составит 300 миллионов долларов США./год. Эта область применения металлических стекол имеет хорошую перспективу.

На сегодняшний день самым распространенным и дешевым способом получением АМС является закалка из жидкого состояния, поэтому рассмотрим его подробнее[15].

1.3.Способ получения аморфных металлов

Наиболее популярным методом получения АМС является охлаждение расплава из жидкого состояния со скоростью порядков 10^5 - 10^6 К / С. Поэтому создание условий для быстрого охлаждения расплава, которые предотвратят процесс кристаллизации, является общей особенностью всех этих методов. Практика показывает, что для предотвращения кристаллизации и получения стекловидного состояния, можно путем контакта жидкого расплава с холодной металлической подложкой. Чаще всего на практике применяют два метода: в одном из них жидкий металл наносится на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса), во втором расплав извлекается вращающимся диском. На рис. 2 показаны принципиальные схемы

устройств, реализующих эти два метода. Обод металлических дисков или цилиндров должен иметь хорошую теплопроводность.

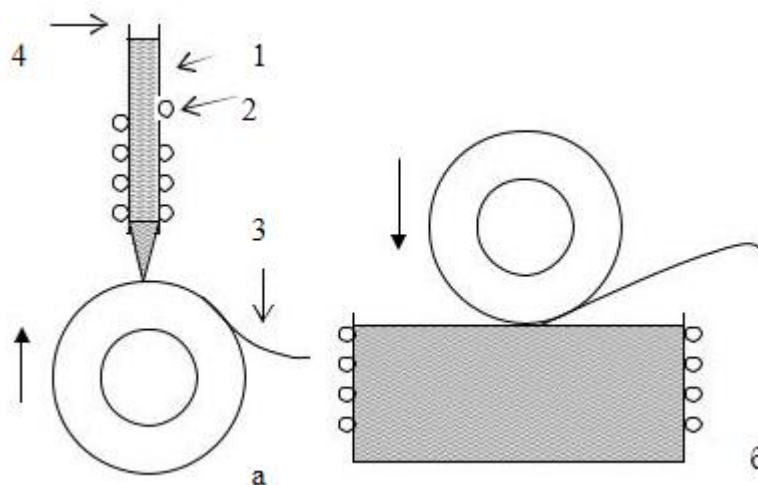


Рис. 2. Схемы устройств для получения АМС путем закалки из жидкого состояния. 1-растопить, 2-нагреватель, 3-лента АМС, 4-кварцевые трубки.

Обычно медь, бронза, латунь и т. д. используются для изготовления металлического диска. Индукционная насадка изготовлена из расплавленного кварца или оксида алюминия. Способ (а) позволяет получить лист в виде непрерывной полосы шириной от 1 до 100 мм и толщиной от 20 до 60 мм. В методе (б) обод диска захватывает расплав, который затвердевает, а затем спонтанно отделяется. При этом образуется тонкая нить, профиль которой в разрезе определяется профилем острого края диска и глубиной погружения в расплав. Существует несколько основных условий, которые позволяют получить полосу аморфных сплавов из жидкого состояния при комнатной температуре и нормальном давлении окружающей атмосферы.

Газовая среда оказывает значительное влияние на качество и ширину полученной аморфной полосы. Относительно узкая полоса (до 1 мм) может быть получена при нормальном давлении окружающей газовой среды. При получении более широкой полосы в тех же условиях готовая лента имеет зазубренные края, неровности в толщине, шероховатости и сквозных отверсти-

ях. Важную роль в качестве полосок, изготовленных АМС, играет предельный слой на поверхности вращающегося диска. Из-за наличия сил трения скорость перемещения молекул газа вблизи поверхности диска может быть такой же, как скорость диска. Поэтому такая характеристика газа (или жидкости), как и число Рейнольдса, оказывает значительное влияние на качество получаемой полосы.

Важной деталью при изготовлении аморфных полос является тигель с насадкой. Они обычно изготавливаются из кварца или оксида алюминия. Диаметр отверстия сопла может варьироваться от 0,4 до 2 мм, конец отверстия сопла расположен на расстоянии, близком к поверхности вращающегося диска. Было отмечено, что чем ближе отверстие в насадке к поверхности барабана или диска, тем ниже турбулентность получаемой струи [16].

1.4. Объемно-аморфные металлические стекла

В последние годы наряду с развитием метода сверхбыстрой 10^6 - 10^5 К/с закалки расплава, по которой получают аморфные ленты толщиной 20-40 мкм, были открыты сплавы, которые могут образовывать МС при закалке расплава с низкой 10^2 – 10^1 К·с⁻¹ скоростью. При охлаждении расплава в этом диапазоне скоростей, который соответствует скоростям охлаждения традиционных литейных технологий, могут быть получены аморфные металлические материалы сечением до нескольких мм– ВМГ.

Можно выделить следующие характеристики сплавов, образующих ВМГ. Это многокомпонентные сплавы (не менее трех-четырех компонентов), их состав близок к составу эвтектики, а интерметаллические (кристаллические) соединения включены в эвтектики [17,18]. Особенностью этих соединений является то, что они имеют сложную кристаллическую решетку. Так, например, для циркониевых сплавов это фаза Лавеса (тип $MgCu_2$,

MgZr₂, MoSi₂) и другие (например, тип Zr₆CoAl₂). Так же, как и для сплавов быстрой закалки в этих группах, существует значительная разница в соотношении атомных радиусов, выше 12% всех трех основных элементах, а также отрицательная теплота смещения.

Рассматриваемые циркониевые сплавы околэвтектические, имеют низкие точки плавления в интервале 786-850°C, их расплавы склонны к переохлаждению при затвердевании. В равновесном (кристаллическом) состоянии их структура состоит из трех-и двух-стекловидных фаз, взятых в определенном соотношении. Способность к образованию стекла начального базового состава может быть значительно увеличена при сплаве. Целесообразно вводить легкосплавные элементы за счет изоморфного замещения компонентов в составе базовых фаз-стеклообразователей или для образования новых фаз этого типа в составе эвтектики. Сплавы легко переходят в стеклообразное состояние при струйной закалке расплава в медную изложницу – максимальная толщина аморфного слоя d_s находится в пределах 1-5 мм [19,20].

В литературе существует некоторая путаница в отношении того, какие некристаллические сплавы должны быть обозначены как BMG. Некоторые исследователи использовали термин "объем", чтобы обозначить, что они относятся к многокомпонентной системе, даже если они получили стекловидную фазу путем вращения расплава в виде тонких лент, около 50 мкм в толщину. Несмотря на то, что получение такой композиции сплава в виде BMG при более низких скоростях охлаждения должно быть легким, это обозначение приобретает достоверность только тогда, когда было показано, что такая же композиция сплава может быть получена в больших диаметрах. Также, были получены результаты, показывающие, что лента из расплавленного металлического стекла имеет большое значение ΔT_x , и поэтому этот сплав называют BMG. Этот результат должен быть подтвержден большой толщиной сечения другими словами, наиболее важным критерием для BMG является то, что он должен образовываться при большой толщине сечения. Другой важный момент, который следует помнить, состоит в том, что металли-

ческое стекло или, если на то пошло, любой некристаллический сплав, не должны содержать кристаллических фаз, для того, чтобы его называли некристаллическим сплавом, если он содержит кристаллическую фазу в дополнение к стеклообразной фазе, его следует более уместно называть композитом. Объемные металлические стеклянные композиты также имеют интересные свойства, но их не следует просто называть BMG. Поэтому всегда желательно подтвердить отсутствие кристалличности в материале путем проведения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

1.5. Получение и свойства BMG на основе Fe и Co в системах(Fe,Co,Ni)–(B,Si)–Nb

Обнаружено, что небольшие добавки Nb повышают стабильность переохлажденной жидкости и усиливают GFA в аморфных (Fe,Co,Ni)–(B, Si) сплавах. Явление стеклования можно наблюдать во всем температурном диапазоне состава в $[(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_0.75\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]$ сплавы 96Nb4. Температура стеклования, T_g , показывает значительное изменение с содержанием Ni и уменьшается линейно с увеличением содержания Ni от 810 до 760 К. Нет отчетливого изменения в T_g с отношением концентрации Co:Fe.

Было исследовано, что ΔT_x показывает максимальное значение приблизительно 65 К в границах 0.50–0.65 Fe, 0.35–0.45 Co, и 0–0.15 Ni и сохраняет относительно большие значения свыше 60 К в диапазоне содержания Ni до 0,35 Ni. Кроме того, большие значения T_g/T_l выше 0,61 также могут быть получены, что приводит к образованию BMG с диаметрами до 5 мм путем литья в медную форму. Учитывая, что обычная система Fe–Co–Ni–B–Si не проявляет явления стеклования, важно отметить, что она является псевдотернарной системой, добавление Nb удовлетворяет трем эмпирическим компо-

нентным правилам стабилизации переохлажденной жидкости. Другими словами, удовлетворение правил приводит к формированию BMG. Стержни демонстрируют хороший металлический блеск с гладкой поверхностью, и кристаллические пики не распознаются в рентгеновских дифракционных картинах (XRD) даже в стержнях диаметром 5 мм.

BMG высокой прочности, более 4000 МПа, могут быть получены в широком диапазоне составов 0-1.0 Co и 0-0.7 Ni. Дальнейшее увеличение содержания Ni снижает прочность до $\approx 3,700$ МПа. Путем комбинирования B, Si и Nb, высокое значение σ_f может быть получено для сплавов на основе Fe, затем сплав на основе Co, а затем и сплавов на основе Ni. В дополнение к высокопрочным характеристикам, стержни сплава Fe-Co-Ni-B-Si-Nb также показывают коэффициент пластического удлинения до 0,5% перед появлением первых трещин. Стержень из сплава, подвергнутый пластическому удлинению до 0,3%, показывает четкую полосу сдвига вдоль плоскости максимального напряжения сдвига. Следы деформации вязкого течения также наблюдались на полосе сдвига, что указывает на значительное повышение температуры в полосе сдвига. BMG сплавы на основе Fe-Co также показывают хорошие магнитомягкие свойства. Высокая намагниченности насыщения, J_s , достигающие 1,3 Т, и низкие коэрцитивные силы, H_c , 1,0-2,5 А/М в широком диапазоне состава 0,25-1,0 Fe и 0-0.6 Ni. Таким образом, появление ферромагнитных свойств при комнатной температуре зависит от содержания Ni и Fe. Также было исследовано, что H_c уменьшается с увеличением содержания Co.

Ранее были исследованы зависимости между H_c и удельным электрическим сопротивлением ρ для BMG на основе Fe в системах на основе Fe-B-Si-Nb - и Fe-Ga-P-C-B, а также данных аморфных и нанокристаллических сплавов, для получения которых требуются высокие скорости охлаждения выше $10^5 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$, а также $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ BMG. Сплавы на основе Fe и Co BMG имеют комбинацию более низкого H_c и более высокого ρ среди всех магнитомягких металлических сплавов. Малые H_c , по-видимому, связаны с

меньшей магнитной анизотропией и снижением внутренних напряжений, σ . Ранее сообщалось, что H_c пропорционален отношению магнитострикции насыщения и, следовательно, наклон связан с объемом и плотностью внутренних дефектов, состоящих в основном из свободных объемов в стекловидной структуре. Также очевидно, что наклоны четко различаются и намного меньше между сплавами BMG и аморфными сплавами. Это различие свидетельствует о том, что структура сплавов BMG отличается от структуры аморфных сплавов и включает значительно меньший объем и плотность внутренних дефектов. Сделан вывод о том, что образование более гомогенизированной неупорядоченной атомной конфигурации является источником более низкого H_c для сплавов BMG по сравнению с аморфными сплавами, включая кристаллические ядра и флуктуации плотности.

Сплавы на основе Co–Fe–Ta–B BMG показывают большое $\Delta T_x = 70$ К перед кристаллизацией. Большое значение T_x приводит к образованию стержней BMG диаметром не менее 2 мм. Кроме того, было сообщено, что стержни Co–Fe–Ta–B BMG демонстрируют исключительно высокий предел текучести ≈ 5200 МПа при комнатной температуре, а также высокую прочность при повышенной температуре свыше 2000 МПа в широком диапазоне температур до 585°C. BMG на основе Co, показывают не только высокую прочность, но также превосходные магнитомягкие свойства. Например, BMG на основе Co формы кольца 1 мм в толщине, 10 мм наружных, и 5 мм внутренних диаметров показывает весьма высокую магнитную проницаемость достигая 500.000 и низкий H_c 0.26 А/м⁻¹. Поскольку эти превосходные магнитомягкие свойства приписываются происхождению из-за однородной структуры магнитного домена в литом кольце, магнитно-аморфная тонкая пленка была изготовлена методом распыления, которая показала уникальные магнитомягкие свойства. Пленка стеклообразного сплава Co–Fe–Ta–B толщиной 2,6 мкм осаждалась при 298 К и имела тонкую доменную структуру перпендикулярного типа с шагом $\approx 1,7$ мкм. Доменная структура изменилась на плоскостную для пленки, осажденной при 473 К, и сопровождалась значи-

тельными изменениями магнитных свойств. Успех синтеза этих тонких пленок с тонкой доменной структурой перпендикулярного типа даже при большой толщине 2,6 мкм является перспективным, для дальнейшего развития новых типов носителей информации перпендикулярного типа, поскольку предыдущая толщина магнитной пленки с перпендикулярной доменной структурой ограничена менее чем несколькими сотнями нанометров.

BMG на основе Fe-Co, принадлежащие к типу металл-металлоид, имеют уникальную сетчатую атомную конфигурацию, в которой искаженные тригональные призмы Fe или Co и B связаны друг с другом в режимах конфигурации края или грани через атомы Ln, Zr, Hf, Nb или Ta. Сетчатая упорядоченная атомная конфигурация может эффективно подавлять прогресс кристаллизации из-за трудности дальнейшей перестройки составляющих элементов, приводящей к стабилизации переохлажденной жидкости. Все сплавы BMG на основе Fe и Co в системах металл-металлоид имеют уникальную первичную фазу кристаллизации fcc-(Fe,Co)₂₃B₆, которая имеет большой параметр решетки $\approx 1,2$ нм и сложную структуру с 96 атомами в элементарной ячейке. Данная фаза отличается от первичной кристаллической фазы, состоящей из смеси равновесных фаз α -Fe, Fe₂B, Fe₃B и Fe₃Si для сплавов аморфного типа на основе Fe, которые требуют высоких скоростей охлаждения для образования аморфной фазы.

Глава 2. Предпроектный анализ

2.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Целевой рынок. Исследования, используемые в дипломной работе, а также полученные результаты будут интересны машиностроительным, судостроительным и другим компаниям, использующим в своем производстве железо-стальные детали.

2.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В качестве конкурентных разработок рассмотрим изучение стеклообразующей способности металлов и сплавов, сформированного разными методами исследования плотности и электросопротивления. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Критерий оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Бф	Бк1	Бк2	Кф	Кк1	Кк2
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Простота эксплуатации	0,12	5	4	3	0,6	0,48	0,36
2. Безопасность	0,2	4	4	4	0,8	0,8	0,8
3. Функциональная мощность	0,08	5	4	5	0,4	0,32	0,4
4. Доступность	0,1	5	5	4	0,5	0,5	0,4
5. Качество полученных экспериментальных данных	0,2	5	4	3	1	0,8	0,6

Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность метода	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
2. Цена	0,1	3	4	5	0,15	0,2	0,25
3. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	4	4	0,25	0,2	0,2
Итого	1				4,40	3,95	3,61

Позиция развития и конкурентов оценивается экспертами по пятибалльной шкале, где 1-самая слабая позиция, а 5-самая сильная. Вес показателей, определенных экспертом, должен составлять в сумме 1. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле: $K = B_i \cdot B_i$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Из анализа оценочной карты можно сделать вывод, что предложенный подход, заключающийся в измерении удельного электрического сопротивления бесконтактным методом в вращающемся магнитном поле и плотности проникающего гамма-излучения, позволит получить образцы с уникальным комплексом физико-химических свойств. Это, в свою очередь, откроет возможность контроля характеристик плотности и электрического сопротивления при использовании изучаемых образцов в практических целях, а также при создании новых материалов с заданным набором свойств. Предлагаемый подход особенно актуален сегодня, когда среди приоритетных направлений развития российской экономики наиболее важное место отводится эффективности ресурсов и энергосбережению, где необходимо использование новых материалов. Методы являются надежными, полученные экспериментальные данные точны и воспроизводимы, а низкая стоимость реализации метода благотворно влияет на общую картину конкурентоспособности.

2.3.SWOT – анализ

С помощью комплексного SWOT анализа исследовательского проекта были выявлены сильные и слабые стороны и обнаружены угрозы для нашего проекта. Анализ реализации проекта SWOT представлен в таблице 2.

Таблица 2.

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Простота использования метода</p> <p>С2. Есть спрос по разрабатываемой теме</p> <p>С3. Экологичность технологии. Не несет каких-либо вредных воздействий на окружающую среду</p> <p>С4. Невысокая стоимость исходного сырья</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Необходимо четко следовать инструкции</p> <p>Сл2. Небольшое кол-во потенциальных потребителей</p> <p>Сл3. Для точности и подтверждения полученных данных и последующей верной интерпретации необходимо подготавливать несколько образцов, что делает процесс исследования немного дольше.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1.Использование инновационной инфраструктуры УрГПУ. В2.Использование прогрессивного оборудования НОЦ «Расплав».</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и возможности»:</p> <p>1. Возможность использования инфраструкту-</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и возможности»</p> <p>1. Для более полного анализа возможно использо-</p>

<p>В3.Возможность поддержания проекта РФФИ</p>	<p>ры УрГПУ и оборудования НОЦ «Расплава» позволяет соответствовать заявленной экономичности и энергоэффективности.</p> <p>2.Оборудование не вредит окружающей среде.</p> <p>3.Использованная методика позволяет получать результаты высокой точности;</p> <p>4.Возможность использования оборудования для других проектов, нет каких-либо ограничений;</p> <p>5.Дополнительное государственное финансирование.</p>	<p>вание вспомогательного оборудования</p> <p>2. 2.Использование инфраструктуры УрГПУ и НОЦ «Расплава» позволяет снизить расходы к минимуму;</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1.Появление новых конкурентов;</p> <p>У2.Появление лабораторий с более развитыми технологиями и низкими издержками;</p> <p>У3.Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства; У4.Изменения направления работы лаборатории.</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и угрозы»</p> <p>1.Небольшие издержки изготовления образцов;</p> <p>2.Благодаря государственному финансированию затраты компенсируются;</p> <p>3.Высокое качество полученных данных и подробный анализ, а также трактовка механизмов протекающих в них, повышают конкурентоспособность нашего проекта;</p> <p>4.Высокая компетентность и выполнение поставленных задач в срок позволяет привлечь дополнительное финансирование</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и угрозы»</p> <p>1.Несвоевременное финансовое обеспечение исследования со стороны государства может усложнить процесс исследования;</p> <p>2.Угроза несвоевременной поставки необходимых материалов;</p> <p>3.Дорогостоящий ремонт оборудования</p>

Результаты исследований будут актуальны еще продолжительное количество времени. Изучение физико-химических свойств объемно-аморфных металлов (удельное электрическое сопротивление и плотность) при высоких температурах является оригинальным, имеет новизну и позволит дифференцированному подходу к элементному составу сплава для достижения указанных свойств.

2.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели степени проработанности проекта с позиции маркетинга и квалификации разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 3.

Таблица 3.

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4

Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	5	5
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	4
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
Итого баллов	53	58

Из таблицы можно сделать вывод, что степень проработанности научного проекта выше среднего, это в основном связано с тем, что работа ведется больше в виде научных исследований, и не направлена на реализацию полученных результатов для рынка. Уровень знаний разработчика выше среднего, но для успешной реализации на начальном этапе необходимо разработать все аспекты, связанные с коммерческой стороной проекта.

Глава 3. Экспериментальная установка по измерению электросопротивления НОЦ «Расплав»

3.1. Метод бесконтактного измерения удельного электросопротивления во вращающемся магнитном поле

Существует два принципиально отличных метода измерения электросопротивления: контактный и бесконтактный. Контактный метод основан на измерении падения напряжения на образце при пропускании через него электрического тока [21]. Его достоинством является высокая точность, однако, при высокотемпературных исследованиях особенно с захватом температурных интервалов существования жидкой фазы, контакты могут служить источником загрязнения объектов изучения. В связи с последним обстоятельством большое распространение получил бесконтактный метод, сущность которого заключается в том, что образец на упругой нити помещен во вращающееся магнитное поле. Токи индукции в образце создают магнитный момент. В результате взаимодействия последнего с внешним магнитным полем образец подвергается действию механического крутящего момента, которому противодействует упругость нити. Угол поворота образца зависит от его электрического сопротивления и размера, размера и частоты вращающегося магнитного поля, а также коэффициента упругости нити. Впервые этот метод был до расчетных формул доведен А.П.Регелем [22, 23].

3.1.1. Конструкция установки

В лаборатории НОЦ «Расплав» на базе ИМФИиТ производится измерение электросопротивления металлических расплавов на установке, схема которого приведена на рис. 3.

Основным несущим элементом экспериментальной установки является корпус с водяным охлаждением, предназначенный для работы под давлением, внутри которого на дне с водяным охлаждением установлен высокотемпературный молибденовый нагреватель в виде бифиляра. Нагреватель крепится к токоподводам. Питание печи осуществляется из силового трансформатора, управляемого терморегулятором, прецизионным программным обеспечением "Thermodate-12K5" с помощью тиристорного блока. Чтобы уменьшить потери тепла и поддерживать равномерную температурную зону, нагреватель окружен молибденовым экраном. Температура внутри печи контролируется термопарой вольфрам-рений ВР 5/20, расположенной в нижней части корпуса в 2 - 3-мм колпачке оксида бериллия ниже дна молибдена. Свободные концы термопары выходят из установки без разрыва через фланцевые соединения. Его ЭДС измеряется универсальным вольтметром В7-78/1. Термопара была градуирована в соответствии с точками плавления чистых металлов (Ві, Сu). Ошибка при определении температуры не превышает 5-7%. К верхней части установки присоединена колонна. В ней имеется окно, изготовленное из кварцевого стекла.

Вращающееся магнитное поле создается системой катушек, состоящей из трех пар обмоток, расположенных под углом 120° и соединённых треугольником. Такая система напоминает статор трехфазного двигателя переменного тока и поэтому обычно называется "статором". Питание "статора" осуществляется от переменного тока напряжения 380В по схеме, показанной на рис. 4.

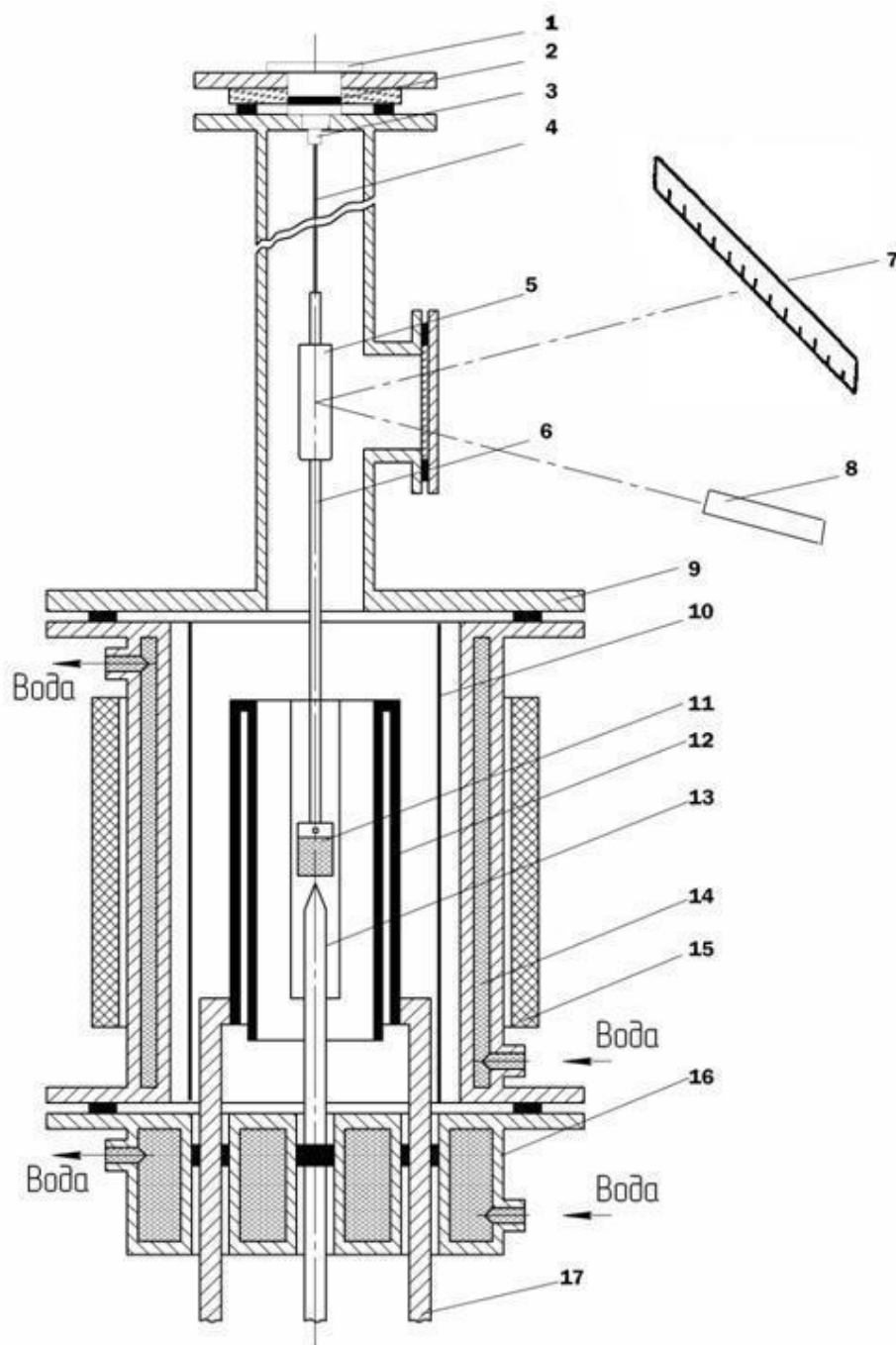


Рис. 3. Конструкция рабочей части установки:

1 – крышка загрузочного окна, 2 – уплотнители, 3 – оголовок подвесной системы, 4 – нихромовая нить, 5 – патрон подвесной системы с зеркалами, 6 – молибденовый штوك, 7 – шкала, 8 – источник света, 9 – верхняя крышка корпуса, 10 – молибденовый экран, 11 – цилиндрический контейнер, 12 – бифилярный нагреватель, 13 – термопара, 14 – водоохлаждаемый корпус, 15 – статор электромагнита, 16 – водоохлаждаемое днище корпуса, 17 – токоподводы.

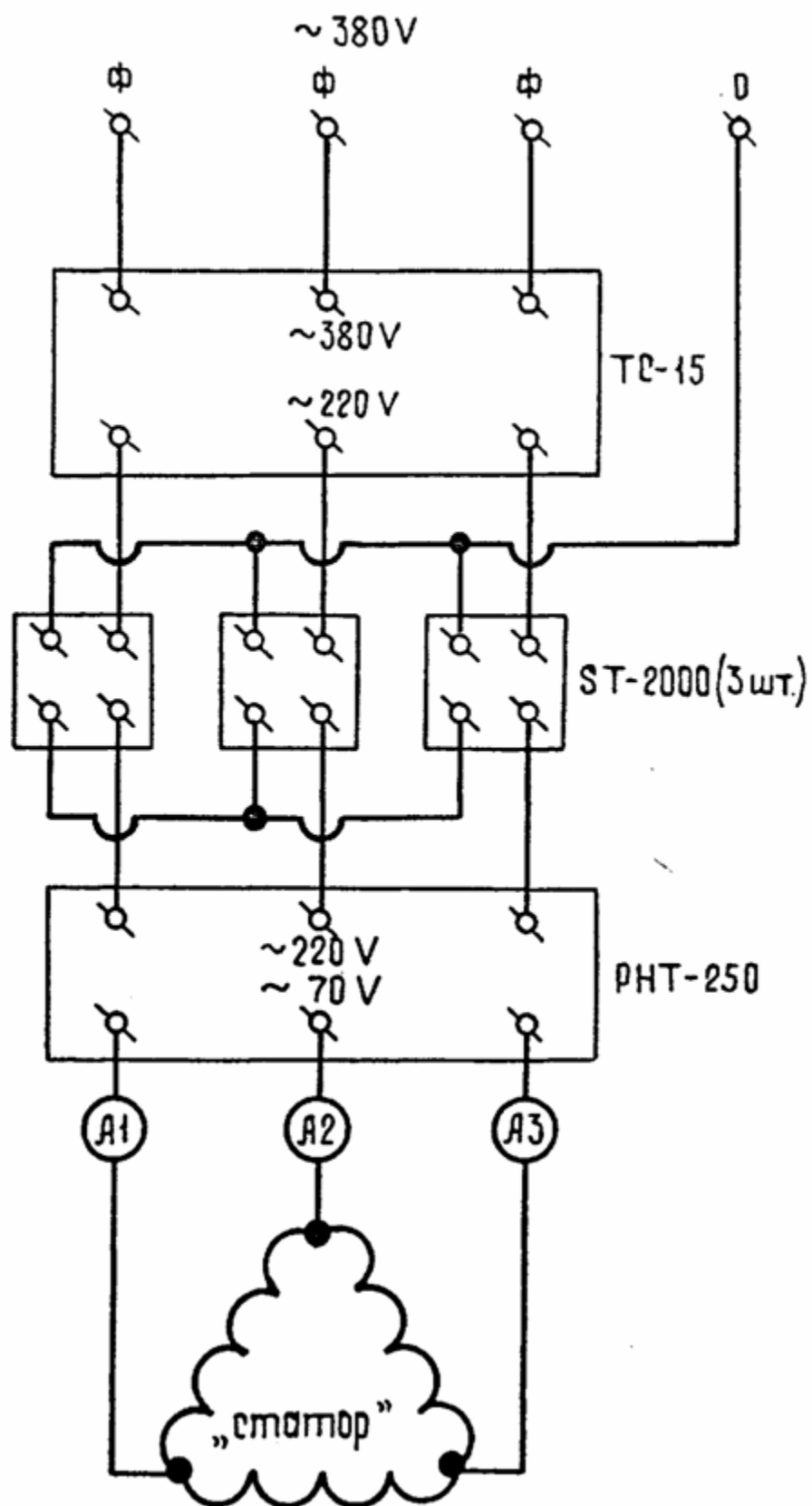


Рис. 4. Схема «Статора»

Для того чтобы погасить колебания напряжения питающей сети, в цепь питания включены три стабилизатора ST - 2000. Регулировка тока в "статоре" осуществляется с помощью регулятора напряжения РНТ-250. Для контроля за величиной магнитного поля, созданного "статором", в цепь питания включены три амперметра.

Используемая конструкция "статора" обеспечивает создание осевой безградиентной зоны магнитного поля длиной ~ 20 мм. Этого вполне достаточно для размещения в ней образца.

Контроль напряжения, подаваемого на обмотки статора, осуществляется с помощью универсального вольтметра В7-16А. Через колонну установка установлена на плите, лежащей на кронштейнах, вмонтированных в капитальную стену здания.

Образец крепится к торсионному подвесу из нихромовой проволоки длиной 650 мм и диаметром 0.08 мм, который, с закрепленным на ней зеркалом, соединяется с алундовой трубкой. На нижнем конце алундовой трубки штифтом из Al_2O_3 , укреплен тигель с образцом. Тигель изготовлен из BeO . Таким образом, нижняя часть подвески не содержит токопроводящих частей. Подвесная система устанавливается точно по оси нагревателя (децентровка образца не должна превышать 5–7%, после чего она оказывает влияние на точность измерений), а расплав находится в его изотермической зоне. Высокая однородность температурного поля рабочей части печи препятствует возникновению конвективных потоков в расплаве.

Для вакуума и заполнения рабочей камеры используются вакуумные и газовые системы с инертным газом. Его конструкция позволяет измерять либо в динамическом вакууме при остаточном давлении 10-1 ПА, либо в атмосфере инертного газа (в нашем случае высокочистого гелия). Остаточное давление в рабочем объеме контролируется с помощью вакуумметра ВИТ-1А. Применение инертной среды обуславливается необходимостью создания защиты от окисления и испарения исследуемых жидких металлов и сплавов.

Перед заполнением инертным газом производится вакуумирование установки до того же давления форвакуумным и паромасляным насосами.

Достоинствами экспериментальной установки являются:

1. Конструкция довольно проста.
2. Позволяет проводить измерения в небольших объемах, что облегчает управление температурой, вакуумом и герметизацией рабочего объема.
3. Длительный опыт работы вышеописанной установки показал высокую степень надежности, стабильности и воспроизводимости экспериментальных данных. Это достигается как за счет конструктивных, так и методических усовершенствований.

Автоматизация экспериментальной установки по измерению удельного электросопротивления в НОЦ «расплав»

В установке для измерения удельного электросопротивления методом вращающегося магнитного поля изменена система регистрации угла закручивания тигля с расплавом. В качестве датчика для определения этого угла теперь используется координатная линейка, состоящая из 1024 фотодиодов соединенных с компьютером. Эта система позволяет определить угол с точностью ± 0.50 и автоматически обрабатывать результаты измерений.

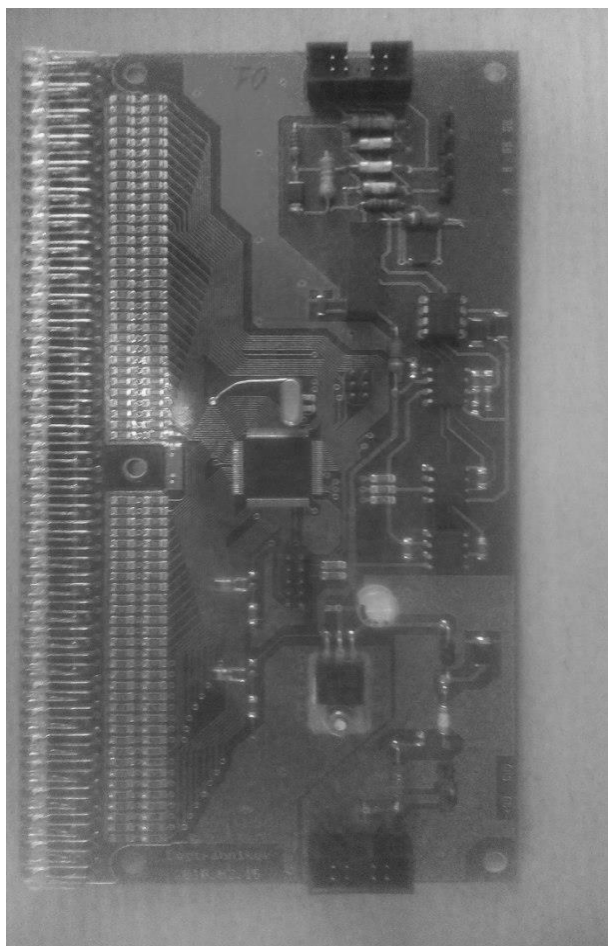


Рис. 5. Фрагмент координатной линейки



Рис. 6. Координатная линейка в сборе

3.2. Измерение плотности методом проникающего гамма-излучения

Метод проникающего гамма-излучения давно и успешно применяется для измерения объемных свойств высокотемпературных металлических расплавов [24-26]. С его использованием были получены многочисленные данные о плотностях как чистых жидких металлов, так и их сплавов различного типа. Обзоры этих результатов можно найти, например, в [27, 28]. В основе данного метода лежит закон ослабления узкого пучка гамма-излучения исследуемым поглотителем:

$$I=I_0e^{-\mu dl} \quad (1)$$

где I_0 и I – соответственно интенсивности пучка до и после прохождения исследуемого образца толщиной l , d – его плотность, а μ - массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от химического состава поглотителя и энергии используемых гамма-квантов. Методика эксперимента хорошо описана в работе [29]. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 7.

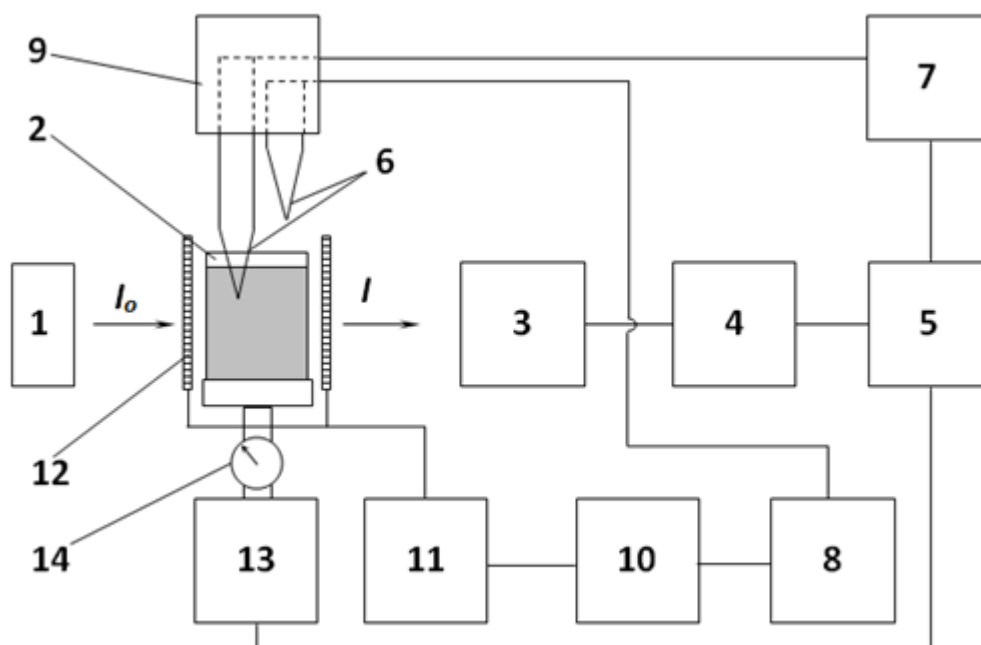


Рис. 7. Блок-схема гамма-плотнмера: 1 – источник γ -квантов (БГИ-75А); 2 – тигель с образцом; 3 – сцинтилляционный детектор; 4– счётчик импульсов (Robotron 20046 или САБ-ПУ); 5 – компьютер; 6 – термопары; 7 – измеритель ТРМ-10; 8 – терморегулятор Термодат 12К5; 9 – термостат; 10 – силовой блок МБТ1Ф160Т2; 11 – силовой трансформатор; 12 – молибденовый нагреватель; 13 – устройство контролируемого вертикального перемещения тигля; 14 – индикаторный микрометр.

Итоговый расчёт плотности сопровождается учётом множества факторов. Процедура расчёта включает учёт коэффициента теплового расширения тигля из окиси бериллия α для исследуемого интервала температур [30], изменение внутреннего диаметра тигля с учётом поправки на температуру и высоту образца. Также важно учитывать мёртвое время счётчика импульсов t_M , величина которого вносит вклад в точность метода.

Таким образом, формула для определения плотности абсолютным вариантом гамма-метода имеет следующий вид

$$d = \frac{\ln \frac{I_0}{I} + \ln B + \varphi(I_0 - I)}{\mu l} \quad (2)$$

где дополнительный член $\phi(I_0-I)$ учитывает эффект наложения импульсов γ -квантов низкой энергии, а константа ϕ определяется из градуировочных опытов.

При измерении плотности по абсолютной методике в первую очередь нужны максимально достоверные значения массового коэффициента ослабления пучка γ -квантов μ . Авторами [31] проанализированы наиболее точные результаты его расчетов и измерений. В результате была построена зависимость относительной погрешности определения μ от порядкового номера Z элемента в Периодической системе при использовании изотопа Cs^{137} с энергией γ -квантов 661.6 КэВ (рис.8).

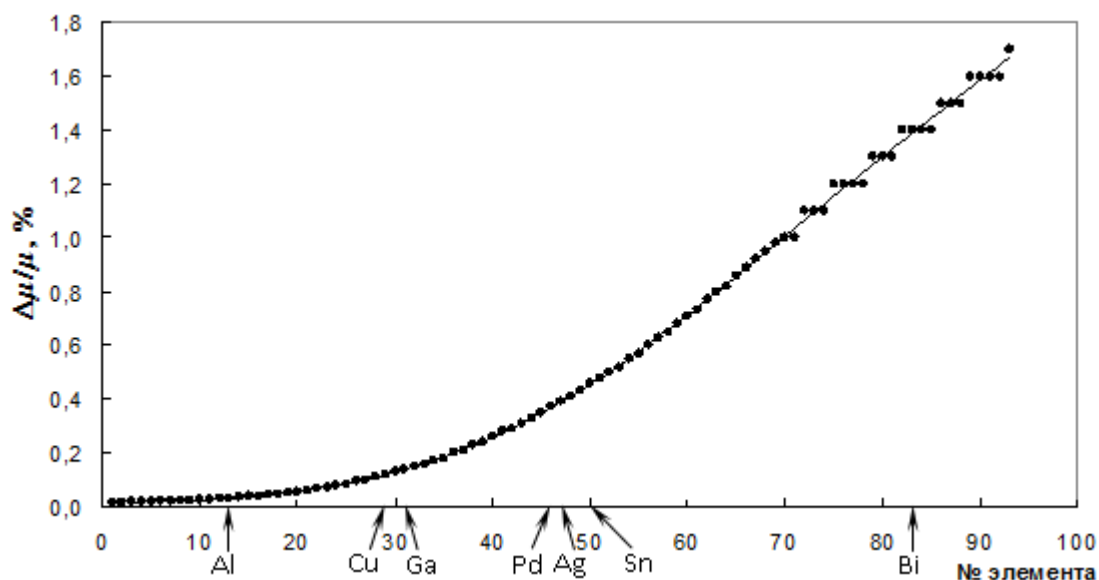


Рис. 8. Зависимость погрешности наиболее достоверных значений массового коэффициента ослабления μ от атомного номера поглотителя Z при $W\gamma = 661,6$ КэВ.

Согласно этой кривой, при указанной энергии реальная точность расчетов μ для элементов с порядковым номером менее 30 не превосходит 0.15%. При больших значениях Z погрешность его определения возрастает, достигая для элементов, близких к вольфраму, величины в 1%.

Следовательно, для наиболее важных в современной технике сплавов на основе алюминия, меди, кобальта и других 3d-переходных металлов точность абсолютных измерений плотности может достигать 0.2%. Разумеется,

для этого потребуется тщательный учет погрешностей остальных величин, входящих в формулу (1). Данный факт позволяет судить, что абсолютный метод проникающего гамма-излучения хорошо подходит для определения плотности сплавов $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$, $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}\text{Nd}_1$ и $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{Nd}_2$, а полученные на его основе результаты будут уникальными и точными.

Глава 4. Результаты исследований

4.1. Измерение плотности

Подготовка тиглей и сплавов для измерений осуществлялась следующим образом: перед проведением основных опытов с образцами была проведена серия градуировочных опытов для получения значений $I_0(t)$ с пустыми тиглями одной партии. Сплавы перед измерениями были предварительно нагреты до 1500 °С и закристаллизованы в тиглях для придания им цилиндрической формы.

Измерения плотности проводились в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия. Интервал измерений 25 – 1300 °С. Эксперименты были выполнены в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью 3 °С/мин. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 30 мин. Температура измерена с точностью ± 2 °С с помощью погружной термопары в чехле из оксида бериллия в непосредственной близости от пучка гамма-квантов. Полученные зависимости плотности чистого кобальта, базовой композиции и сплавов с добавками неодима в кристаллическом и жидком состояниях от температуры представлены на рис. 9-12.

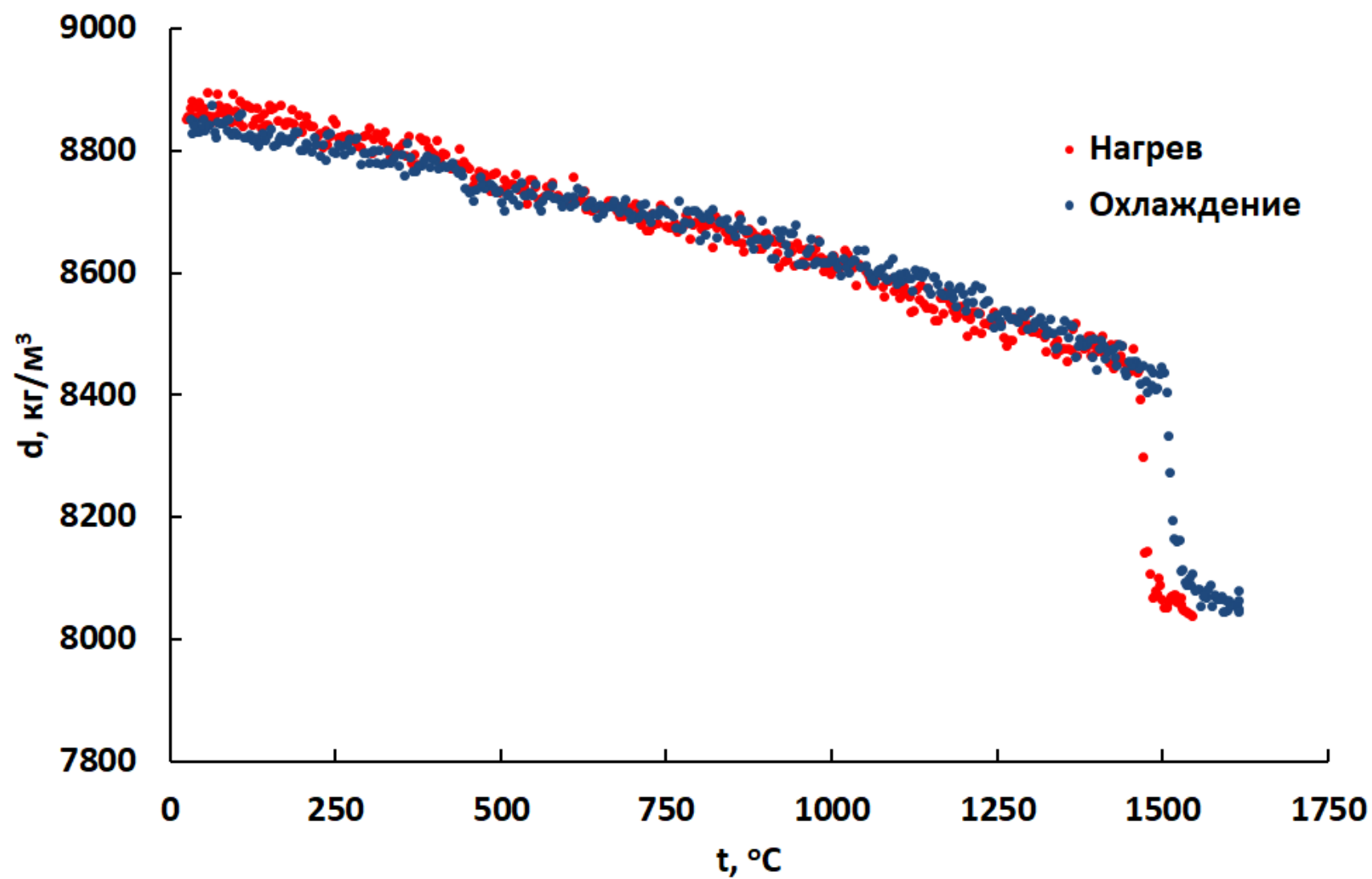


Рис. 9. Температурная зависимость чистого Со по результатам измерения гамма-методом.

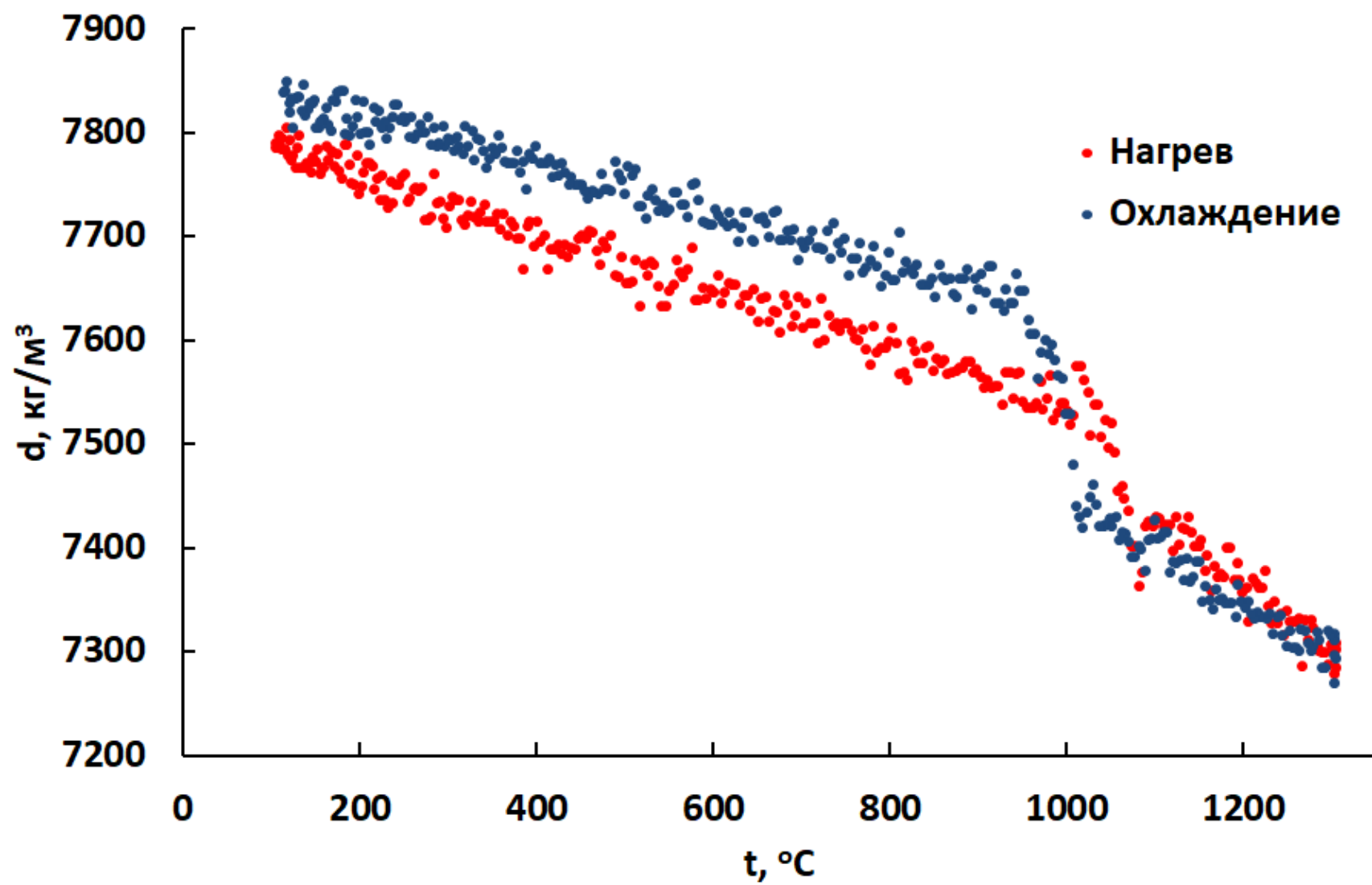


Рис. 10. Температурная зависимость плотности базовой композиции $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ по результатам измерения гамма-методом.

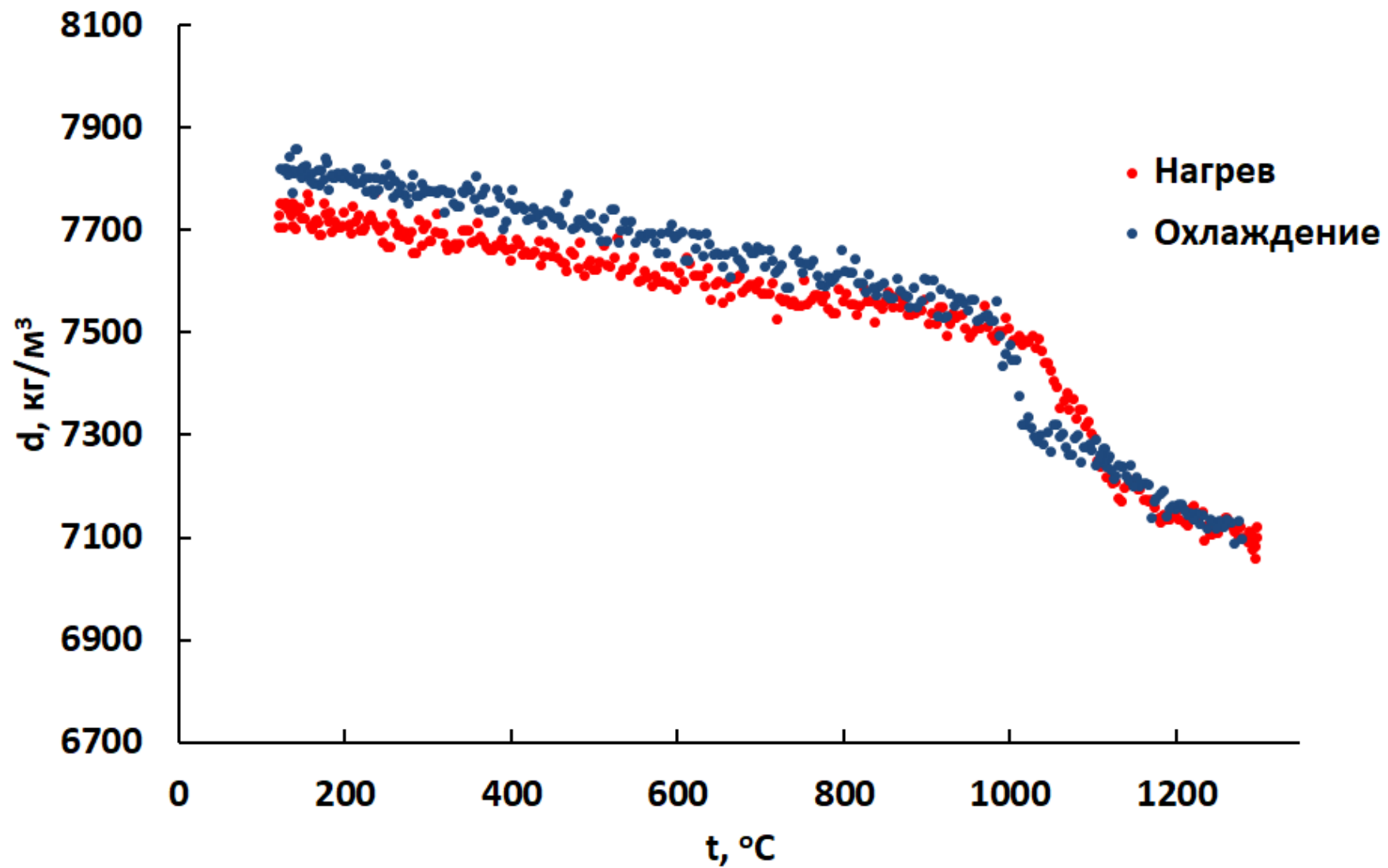


Рис. 11. Температурная зависимость плотности сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}\text{Nd}_1$
по результатам измерения гамма-методом

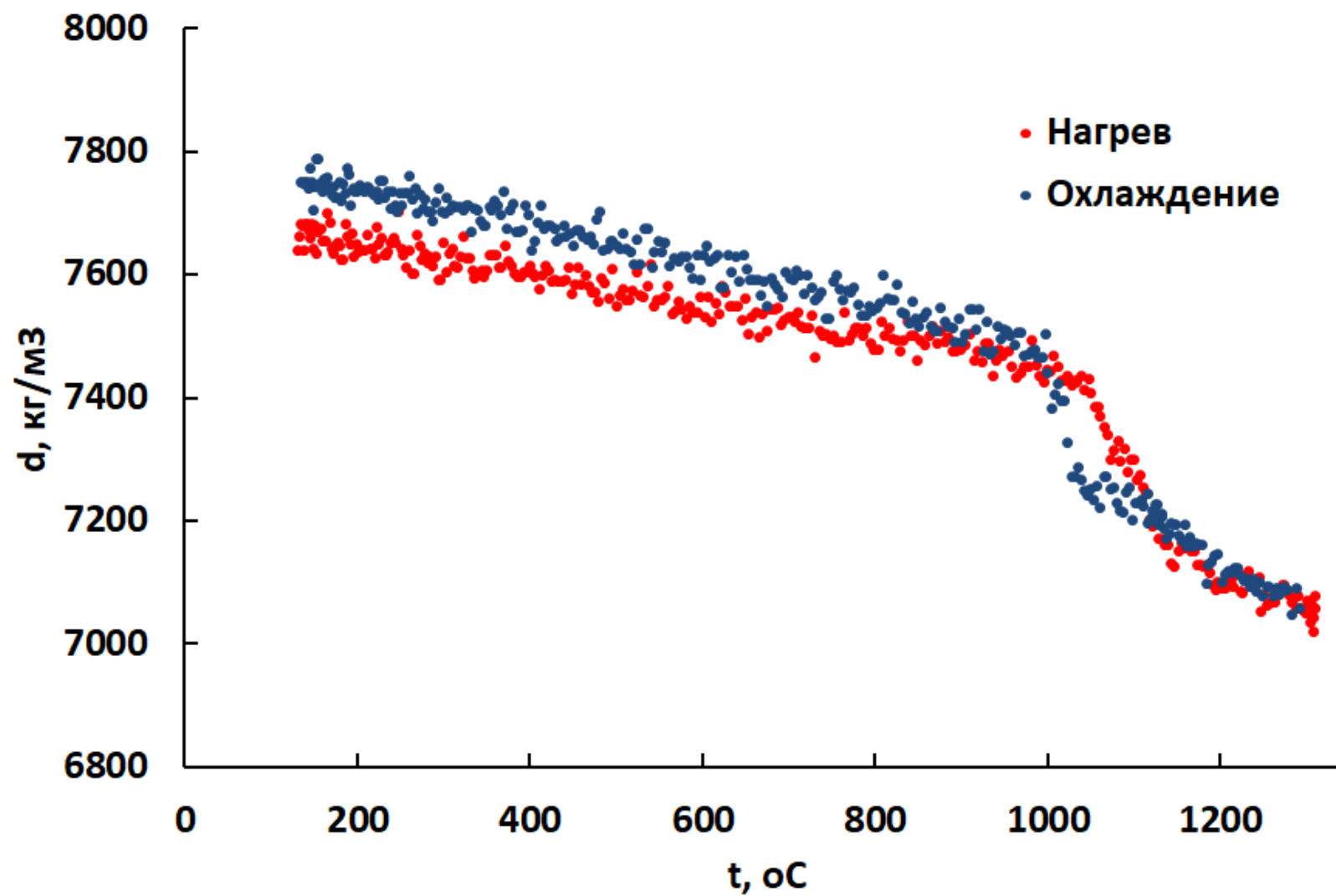


Рис. 12. Температурная зависимость плотности сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{Nd}_2$
по результатам измерения гамма-методом.

В полученных опытных данных для исследованных сплавов не было обнаружено аномалий плотности при нагреве и охлаждении, поэтому мы аппроксимировали полученные зависимости линейными функциями вида:

$$d(T) = d_L[1 - \alpha(T - T_L)] \quad (3)$$

где d_L – плотность для твердой и жидкой фаз при температуре ликвидус T_L , α – коэффициент линейного термического расширения) с использованием стандартного метода наименьших квадратов.

Кроме того, было найдено изменение (скачок) плотности исследованных сплавов при плавлении, которое играет важную роль во многих практических приложениях, по формуле:

$$\Delta d = \frac{d_{\text{ТВ}}^{\text{пл}} - d_{\text{Ж}}^{\text{пл}}}{d_{\text{ТВ}}^{\text{пл}}} (4)$$

где $d_{\text{ТВ}}^{\text{пл}}$, $d_{\text{Ж}}^{\text{пл}}$ – плотности твердого и жидкого образца при температуре плавления соответственно.

В процессе нагрева в кристаллических состояниях значение плотности вплоть до точки солидус линейно убывает. Далее в двухфазной области значение плотности приобретает отрицательный температурный коэффициент, характерный для сплавов на основе Fe-Co.

Данный сплав имеет довольно широкую двухфазную область. Отметим, что фазовые переходы не сопровождаются скачками на температурной зависимости в процессе нагрева.

На основе проведенных денситометрических опытов были вычислены коэффициенты объемного расширения β для всех исследованных образцов, а также рассчитаны температуры переохлаждения. Результаты расчетов приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты линейной аппроксимации (3), температуры переохлаждения ΔT , скачок плотности при плавлении Δd и коэффициент корреляции R

для исследованных сплавов в жидком состоянии

Сплав	Интервал температур, °C	T_L , °C	d_L , кг/м ³	α , 10^{-5} °C ⁻¹	Δd , %	ΔT , °C	R
$\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$	$T_L - 1300$	1048	7495	8.68	3.25	64	0.9
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}\text{Nd}_1$	$T_L - 1300$	1042	7441	8.63	2.76	79	0.9
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{Nd}_2$	$T_L - 1300$	1043	7412	8.27	2.78	85	0.9

Видно, что введение неодима уменьшает как абсолютные значения плотности при температуре ликвидус, так и значения температурного коэффициента расширения.

Установлено, что добавки неодима понижают плотность сплава во всем изученном интервале жидкого состояния, например, при 1200°C плотность уменьшается от 7398 кг/м³ для МА, до 7105 кг/м³ для МА + 2% Nd. Так же добавки неодима положительно влияют на температуру переохлаждения.

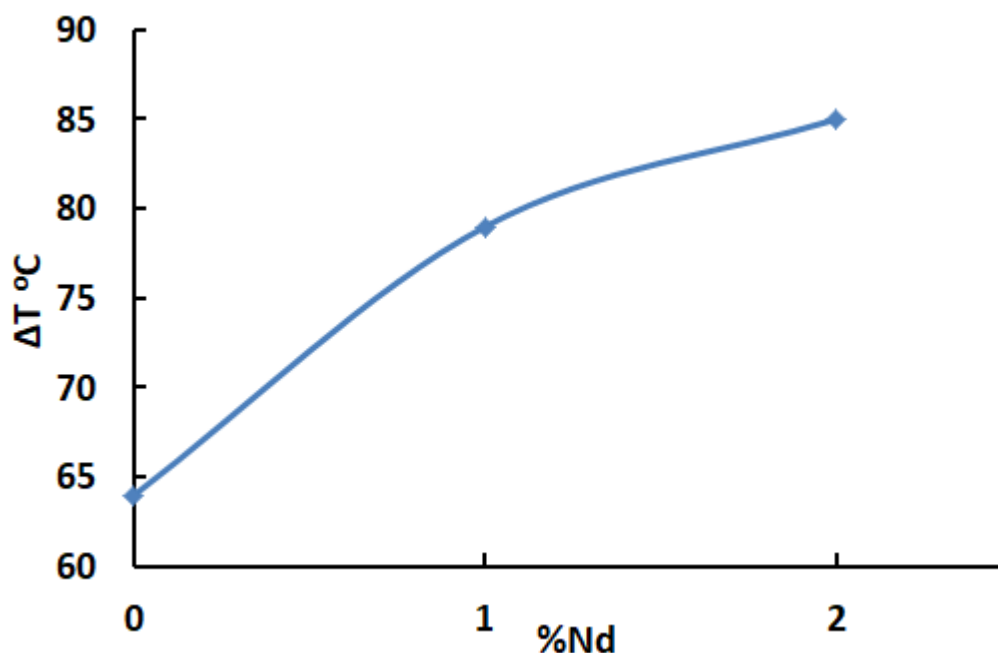


Рис. 13. График зависимости температуры переохлаждения от добавок с неодимом.

4.2. Измерение электросопротивления

Для того чтобы его определить электросопротивление относительным методом необходимо измерить значение угла закручивания нити в зависимости от тока в обмотке статора и температуры. На рис. 14 приведён трёхмерный график, полученный экспериментальным путём для эталонного образца молибдена в равновесных условиях (при постоянной температуре). Каждая точка на этом графике – это координата луча лазера при определённой постоянной температуре и определённом токе в статоре (изотермическая выдержка составляла 15 минут). А поверхность – это интерполяция методом наименьших квадратов этих точек полиномиальной поверхностью $\varphi = f(t, I)$ восьмой степени. Степень полинома подбирается согласно критерию значимости коэффициентов и проверяется по значению стандартного отклонения от экспериментальных точек. В нашем случае стандартное отклонение за счёт большой статистики оказалось меньше размера входной линзы фототранзистора. Применение описанной методики калибровки по молибдену упрощает расчётную формулу и позволяет нам использовать все полученные экспериментальные точки при различных температурах для исследуемого образца и для эталона.

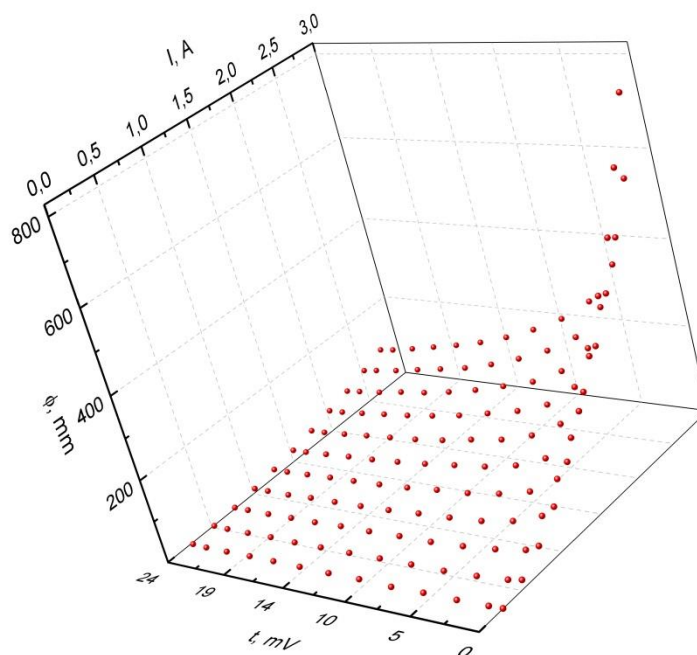


Рис. 14. Калибровочная поверхность $\varphi = f(t, I)$ для чистого молибдена.

Оси перемасштабированы для удобства визуального восприятия поверхности (φ – угол поворота образца; I – сила тока в катушках статора, создающего вращающееся магнитное поле; t – температура).

Таким образом, расчётная формула (5) упрощается:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi}{\varphi_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (6)$$

где токи сократились, т.к. они одинаковы для эталона и образца (все величины зависят от температуры). Обозначения с нижним индексом 0 относятся к эталонному образцу из молибдена, без индекса – к исследуемому.

Кроме того, плюсом использования молибдена в качестве эталона является хорошее согласие имеющихся в литературе данных по его плотности и удельному электросопротивлению.

Измерения электросопротивления проводились в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия. Интервал измерений выбирался в зависимости от исследуемого металла и сплава, для ферромагнетиков (кобальта и сплавов на

его основе) – от точки Кюри до 1380°C . Эксперименты были выполнены в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения со средним шагом 25°C и изотермической выдержкой 15 мин. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 30 мин.

Для испытания и калибровки оборудования были измерены температурные зависимости координаты лазерного пятна в зависимости от температуры металла с высокой температурой плавления – кобальта. С точки зрения реализации проекта измерение чистого кобальта позволило апробировать метод для дальнейшего измерения сплавов на его основе. На рис. 15 показан график зависимости электросопротивления для чистого кобальта по сравнению с литературными данными. Измерения проводились выше температуры Кюри (T_c).

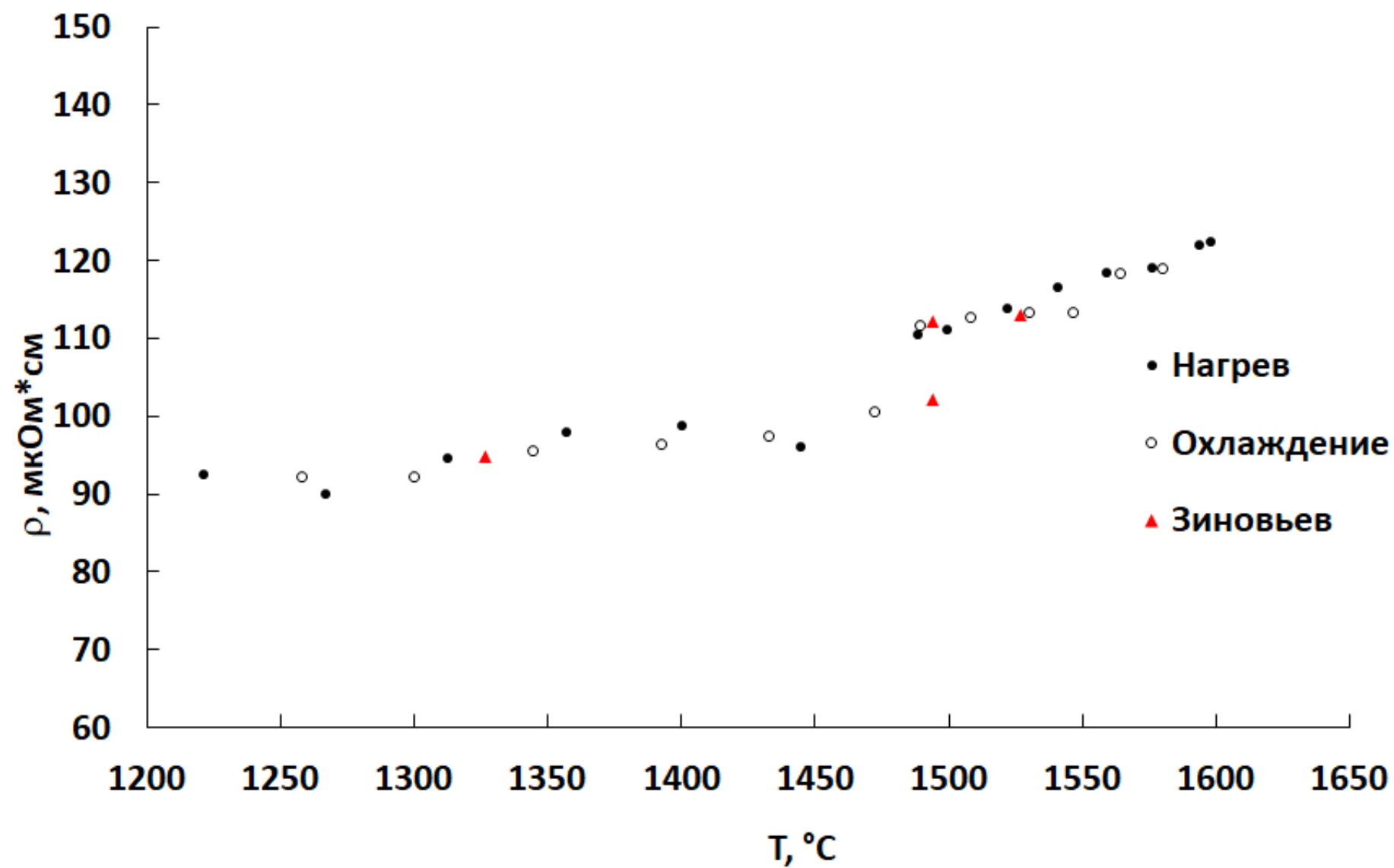


Рис. 15. Температурная зависимость электросопротивления кобальта по сравнению с литературными данными (Зиновьев).

Установлено в независимых опытах, что достигнута точность определения температуры 2°C для низких температур ($< 700^{\circ}\text{C}$) и $4\text{-}5^{\circ}\text{C}$ для более высоких температур. Проведенные эксперименты показали надежность и точность измерения электросопротивления при низких и высоких температурах для пара- и ферромагнитных металлов, что позволяет использовать данный метод для целей проекта.

Полученные зависимости электросопротивления базовой композиции и сплавов с добавками неодима в кристаллическом и жидком состоянии представлены на рис. 16-18. Измерения были проведены выше точки Кюри (T_c).

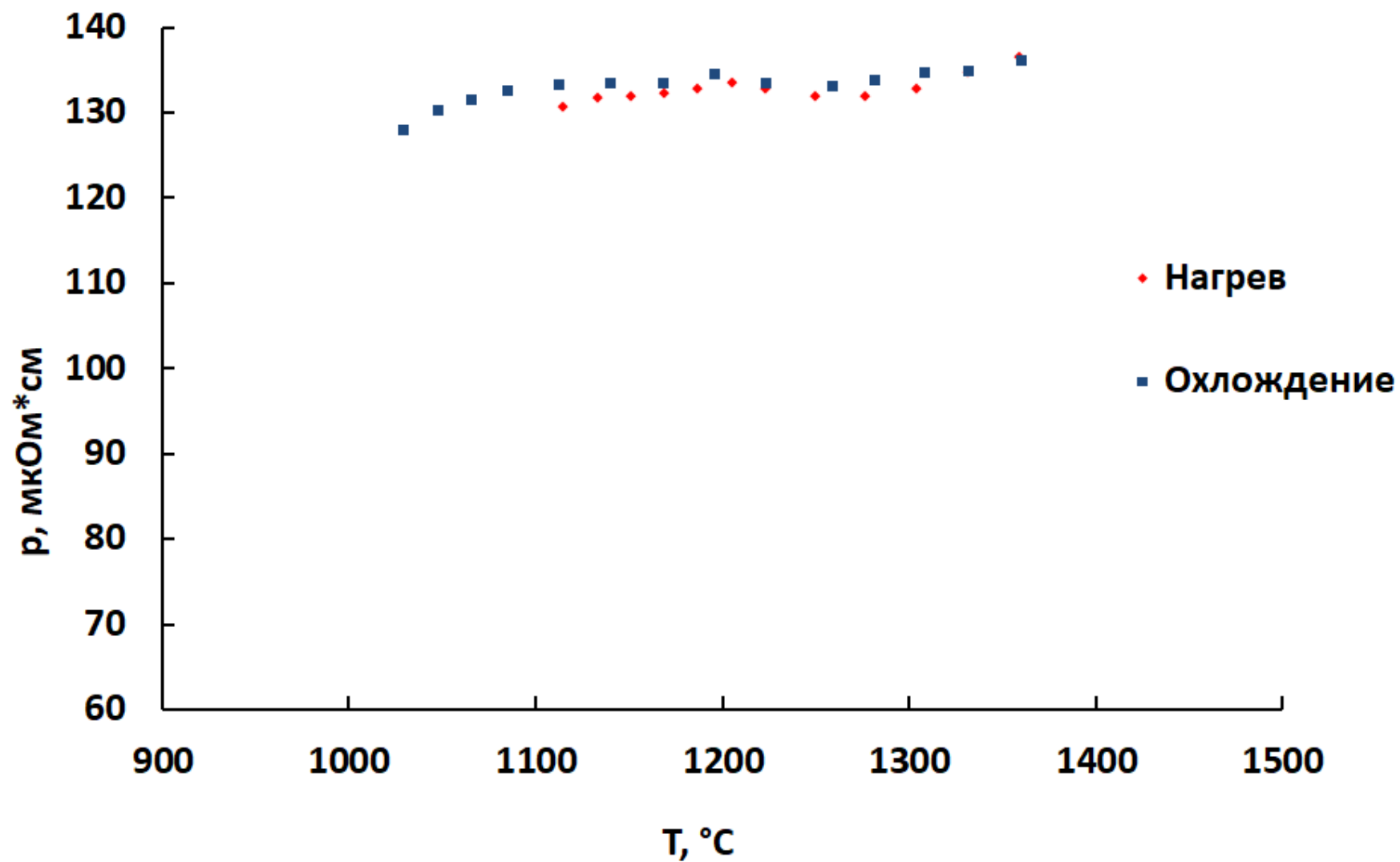


Рис. 16. Температурная зависимость электросопротивления базовой композиции $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ по результатам измерения бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле.

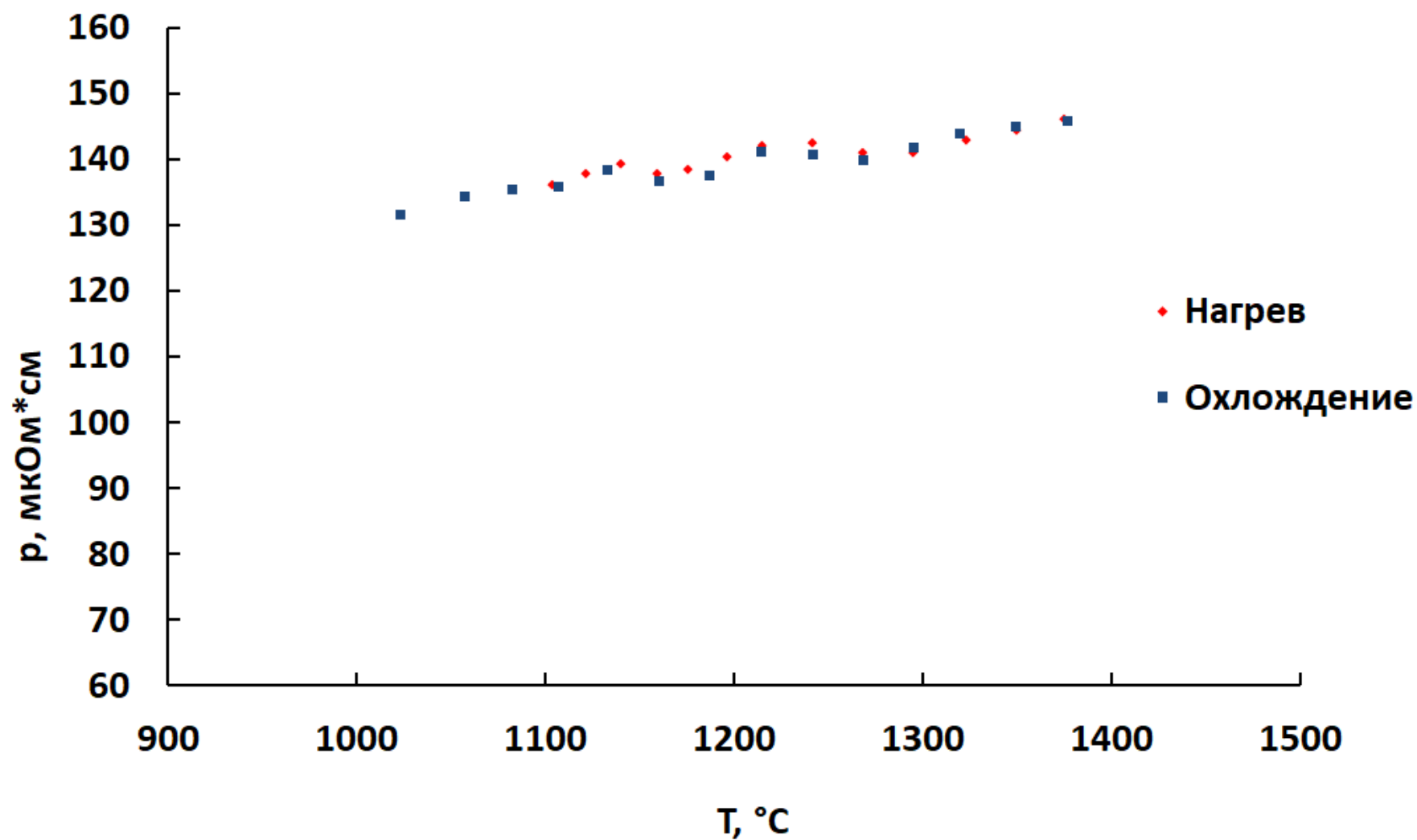


Рис. 17. Температурная зависимость электросопротивления сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}\text{Nd}_1$ по результатам измерения бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле.

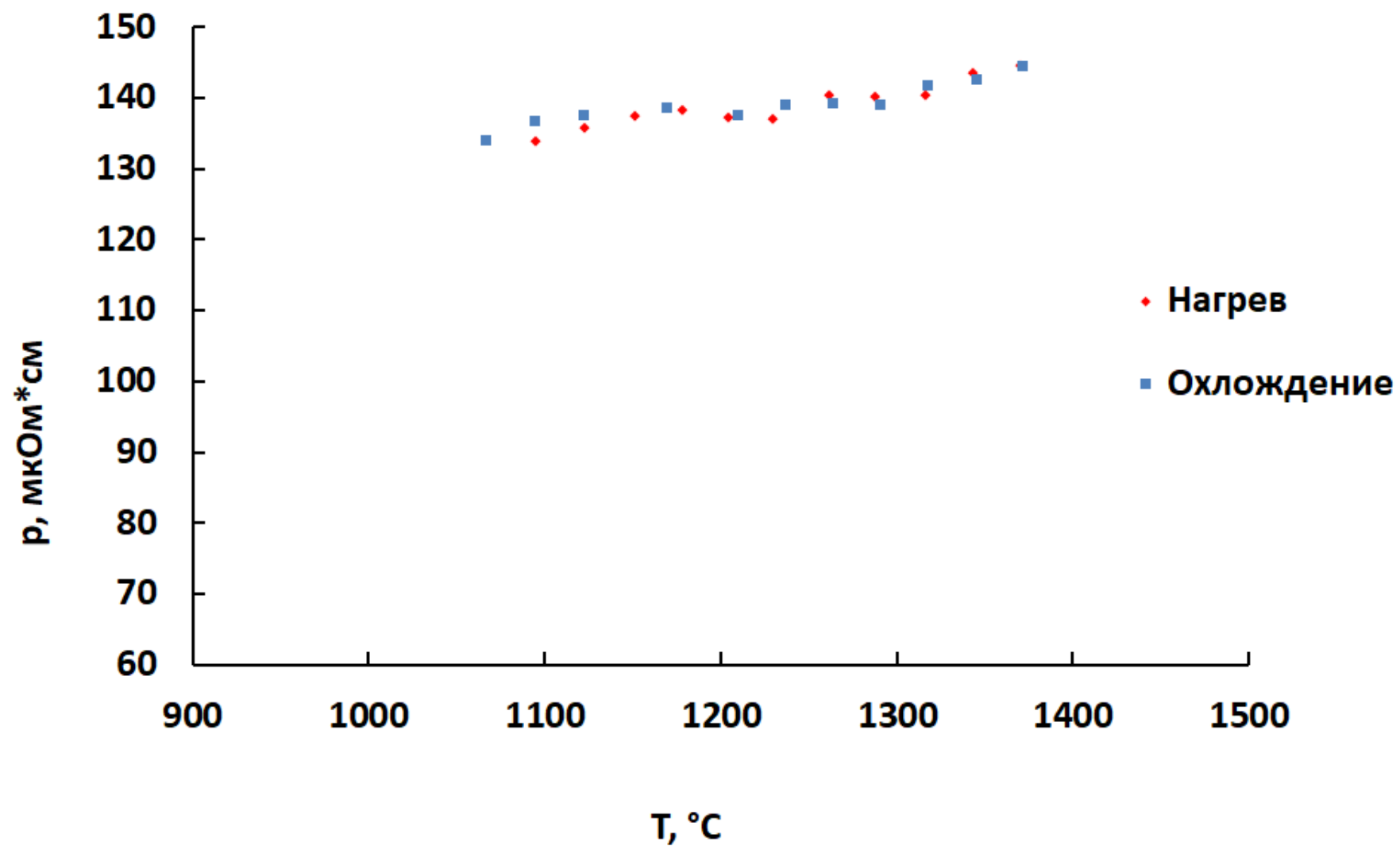


Рис. 18. Температурная зависимость электросопротивления сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{Nd}_2$ по результатам измерения бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле.

Таблица 5.

Сплав	t, °C	ρ , мкОм·см
$\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$	1150	131.89
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}+1\text{Nd}$	1150	137.66
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}+2\text{Nd}$	1150	138.36

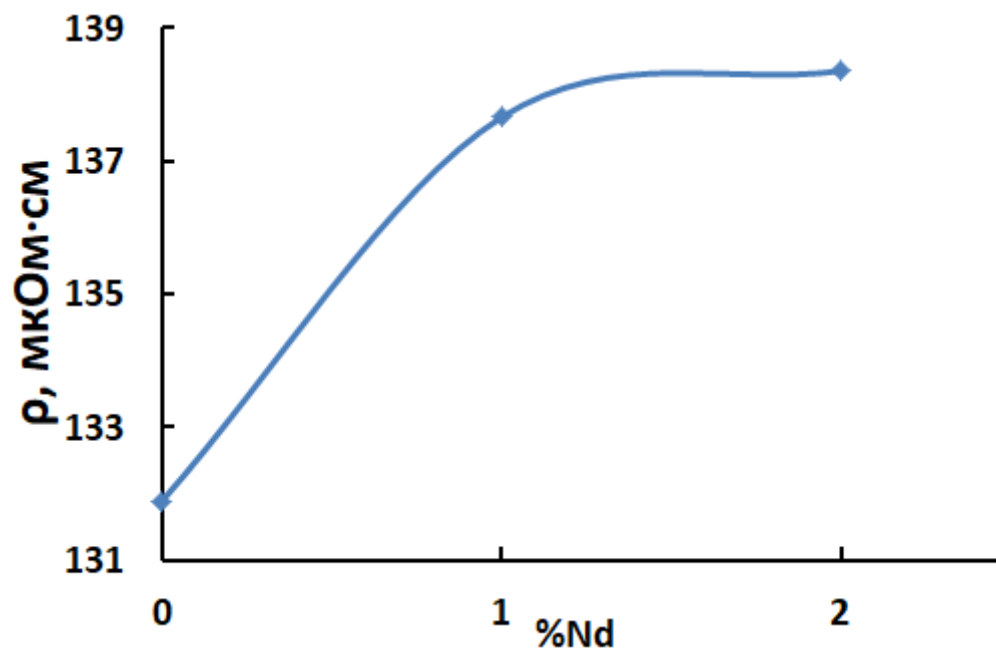


Рис. 19. График зависимости удельного электросопротивления от добавок неодима при 1150°C

Таблица 6.

Сплав	t, °C	ρ , мкОм·см
$\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$	1300	132,7
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}+1\text{Nd}$	1300	141,8
$(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}+2\text{Nd}$	1300	143,4

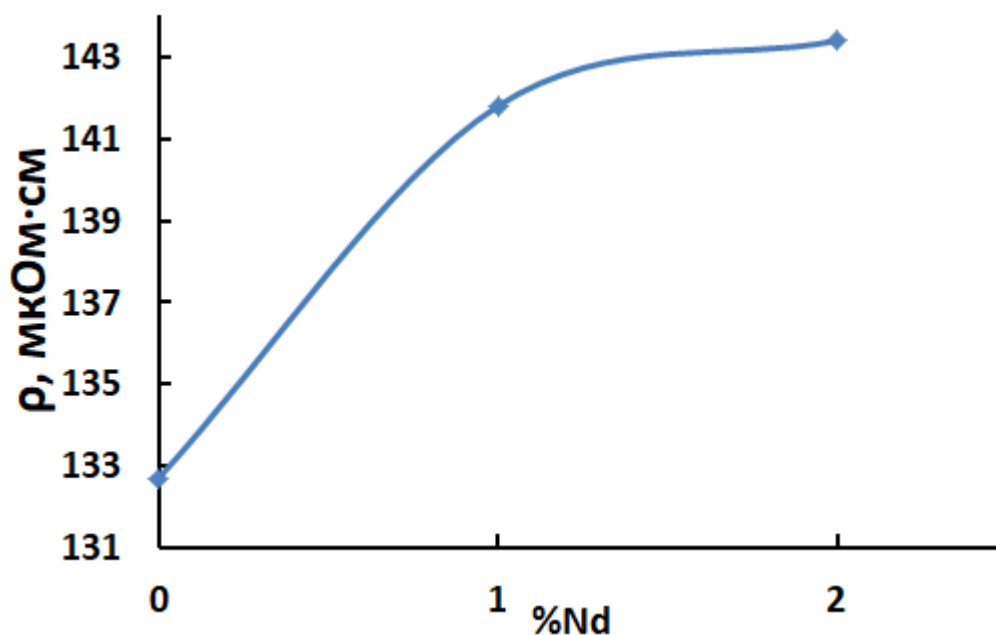


Рис. 20. График зависимости удельного электросопротивления от добавок неодима при 1300°C

В связи с высокой остаточной намагниченностью, сплавы измерялись только в жидких состояниях. Установлено, что температурные зависимости электросопротивления всех составов в жидком состоянии имеют линейный вид. В жидком состоянии сплавы с неодимом обладают более высоким электросопротивлением, во всем изученном температурном интервале. Например, при 1150°C сопротивление увеличивается от 131 $\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ для МА до 138 $\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ для МА + 2% Nd. Большие абсолютные значения электросопротивления в жидком состоянии обуславливают его слабую температурную зависимость, что хорошо согласуется с правилом Муиджи.

Заключение

Подводя итог выполненной работе, мы можем заключить, что задачи исследования, поставленные во введении, выполнены полностью.

Основные результаты и выводы:

1. Изучена и проанализирована литература, посвященная особенностям объёмно-аморфных металлических стекол и магнитомягким материалам;
2. Проведен предпроектный анализ на основе исследований потенциальных потребителей, анализе конкурентных технических решений, SWOT-анализа и оценки готовности проекта к коммерциализации;
3. Изучены и проанализированы используемые установки и методы для измерения плотности и удельного электросопротивления
4. Измерено электросопротивление и плотность композиций $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$, $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{99}\text{Nd}_1$ и $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{Nd}_2$. Было выявлено, что добавка небольшого процента Nd положительно влияет на переохлаждение сплава. Установлено, что оптимальным соотношением добавок неодима к составу является 98%МА и 2%Nd.

Таким образом, цель, поставленная в начале исследовательской работы, полностью достигнута.

Это позволяет автору полагать, что результаты ВКР будут полезны при выполнении дальнейших исследований жидких металлов и сплавов.

Список литературы

1. C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk metallic glasses, CRC Press, Boca Raton, 2011.
2. K. Mohri, K. Kawashima, T. Kozhawa, Y. Yoshida, L.V. Panina, Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires, IEEE Trans. Magn. 28 (1992) 3150-3156.
3. L.V. Panina, K. Mohri, T. Uchiyama, M. Noda, K. Bushida, Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films, IEEE Trans. Magn. 31 (1995) 1249-1253.
4. H. Q. Guo, H. Kronmuller, T. Dragon, Z. H. Cheng, B. G. Shen, Influence of nanocrystallization on the evolution of domain patterns and the magnetoimpedance effect in amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ ribbons, J. Appl. Phys. 89 (2001) 514-518.
5. Z. Long, H. Wei, Y. Ding, P. Zhang, G. Xie, A. Inoue: A new criterion for predicting the glass forming ability of bulk metallic glasses, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 207219.
6. D. Xing, J. Sun, J. Shen, G. Wang, M. Yan: The relations between ΔT_x and the glass forming ability of bulk amorphous Zr-Cu-Ni-Al-Hf-Ti and Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ alloys, Journal of Alloys and Compounds 375 (2004) 239-242.
7. X. H. Du, J. C. Huang: New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming system, Chinese Physics B (2008) 249-254.
8. C. Suryanarayana, I. Seki, A. Inoue: A critical analysis of the glass-forming ability of alloys, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 355-360.
9. Q. Man, H. Sun, Y. Dong, B. Shen, H. Kimura, A. Makino, A. Inoue, Enhancement of glassforming ability of CoFeBSiNb bulk glassy alloys with excellent soft-magnetic properties and superhigh strength, Intermetallics 18 (2010) 1876-1879.

10. Y. Dong, A. Wang, Q. Man, B. Shen, (Co_{1-x}Fe_x)₆₈B_{21.9}Si_{5.1}Nb₅ bulk glassy alloys with high glass-forming ability, excellent soft-magnetic properties and superhigh fracture strength, *Intermetallics* 23 (2012) 63-67.
11. V. Sidorov, J. Hosko, V. Mikhailov, I. Rozkov, N. Uporova, P. Svec, D. Janickovic, I. Matko, P. Svec Sr, L. Malyshev. Magnetic susceptibility of CoFeBSiNb alloys in liquid state // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, v. 354, pp. 35–38.
12. V. Sidorov, I. Rojkov, V. Mikhailov, P. Svec, D. Janickovic. The Influence of Ga Additions on Electric and Magnetic Properties of Co₄₇Fe₂₁B₂₁Si₅Nb₆ Alloy in Crystal and Liquid States // *AIP Conference Proceedings* 1673, 020017 (2015); doi: 10.1063/1.49282714.
13. В.Е. Сидоров, В.А. Михайлов, А.А. Сабирзянов. Влияние легирующих элементов на стеклообразующую способность сплавов CoFeNbBSi // *Расплавы*, 2016, № 2, с. 99-107.
14. Электронный ресурс «АзбукаМеталла». Режим доступа URL: <https://azbukametalla.ru/marochnik/pretsizionnye-splavy/magnitomyagkie-splavy/magnitomyagkie-splavy.html>
15. Электронный ресурс «Лекции.org». Режим доступа URL: <https://lektsii.org/15-50094.html>
16. А.Л. Петров, А.А. Гаврилюк, С.М. Зубрицкий. Структура и свойства неупорядоченных твердых тел // с. 25-29
17. V.V.Molokanov, V.N.Chebotnikov // *Key.Eng. Mater.* 1990, v.40-41, p.319.
18. A.Peker, W.L.Johnson // *Appl. Phys. Lett.* 1993, v.63, p.2347.
19. М.И.Петржик, В.В.Молоканов. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // *Известия академии наук. Серия: «Физическая»*. 2001, т.65, № 10, с.1384-1389.
20. П.Н. Вьюгов, А.Е. Дмитренко. Металлические стекла // *ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ*. 2004. № 6 (14), с. 185-191.

21. Ершов Г.С., Касаткин А.А., Гаврилин И.В. Электросопротивление жидкого железа с разным содержанием примесей. – Изв. АН СССР. Металлы – 1976. - №2. – с. 98-100.
22. Регель А.Р.// Измерение электропроводности металлов и сплавов во вращающемся магнитном поле. – Ж. Технич. Физики. – 1948. – Т.18. – с.1511-1520.
23. Регель А.Р.// Безэлектронный метод измерения электропроводности и возможности его применения для задач физико-химического анализа. – Ж. Неорг. Химии. – 1956. – Т.1. – с.1271-1277.
24. Ивахненко И.С., Лякуткин А.В. Строение и свойства расплавов системы железо – углерод // Гамма-метод в металлургическом эксперименте. Новосибирск. ИТФ СО АН СССР. 1981, с. 76-89.
25. Басин, А.С. Плотность и тепловое расширение рубидия и цезия в жидком состоянии до 1300°С // Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск. 1970, с. 81-123.
26. Попель П.С., Тягунов Г.В., Баум Б.А. и др. Исследование плотности расплавов железо – хром гамма методом // ЖФХ 59 (2) 1985 с. 399-403.
27. Assael M.J., Kakosimos K., Banish R.M. и др. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data 35 (1) 2006 p. 285-300.
28. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочное издание / В.Е. Зиновьев. - М.: Металлургия, 1989. - 384 с.
29. Русанов Б.А., Багласова Е.С., Попель П.С., Сидоров В.Е., Сабирзянов А.А. Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // ТВТ 56 (3) (2018) с.455–460.
30. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Тепловое расширение окиси бериллия в интервале температур 20-1550°С // ТВТ 52 (4) (2014) с.563-567.

31. Макеев В.В., Демина Е.Л., Попель П.С., Архангельский Е.Л. Исследование плотности металлов методом проникающего гамма-излучения в интервале температур 290-2100 К // ТВТ 27 (5) 1989 с. 889-895